

OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON  
AUFGEDAMPFTEN TETRAZEN-FILMEN

INAUGURAL - DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim  
Fachbereich Physikalische Chemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HANS MÜLLER  
aus Osternienburg/Köthen

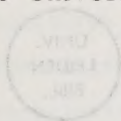
Marburg/Lahn 1975



OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON  
AUFGEDAMPFTEN TETRAZEN-FILMEN

INAUGURAL - DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim  
Fachbereich Physikalische Chemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

HANS MÜLLER

aus Osternienburg/Köthen

Marburg/Lahn 1975



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der

Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 4.4.1975

Tag der mündlichen Prüfung 11.4.1975

Berichterstatter : Prof.Dr.H.Bäppler

Mitherberichterstatter : Prof.Dr.F.Hensel

|        |                                                                                                 |    |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Einleitung                                                                                      | 1  |
| 2.     | Apparatives                                                                                     | 2  |
| 3.     | Experimentelle Ergebnisse                                                                       | 4  |
| 3.1.   | Fluoreszenzmessungen                                                                            | 4  |
| 3.1.1. | Kristall-Fluoreszenz-Spektrum                                                                   | 4  |
| 3.1.2. | Fluoreszenz-Spektren frischer,<br>kalt aufgedampfter Filme                                      | 5  |
| 3.1.3. | Fluoreszenz-Spektren kalt aufge-<br>dampfter, getemperter Filme                                 | 8  |
| 3.1.4. | Fluoreszenz-Spektren warm aufge-<br>dampfter Filme                                              | 11 |
| 3.1.5. | Vergleich der Spektren warm aufge-<br>dampfter und getemperter Filme bei<br>tiefen Temperaturen | 13 |
| 3.2.   | Absorptionsmessungen                                                                            | 17 |
| 3.2.1. | Kristallabsorptionsspektrum                                                                     | 17 |
| 3.2.2. | Absorptionsspektren frischer, kalt<br>aufgedampfter Filme                                       | 18 |
| 3.2.3. | Absorptionsspektren kalt aufgedampf-<br>ter, getemperter Filme                                  | 19 |
| 3.2.4. | Absorptionsspektren warm aufgedampf-<br>ter Filme                                               | 21 |
| 3.3.   | Zusammenfassung der experimentellen<br>Ergebnisse                                               | 23 |
| 4.     | Diskussion                                                                                      | 24 |
| 4.1.   | Vorbetrachtung                                                                                  | 24 |
| 4.1.1. | Der Fission-Prozeß                                                                              | 24 |
| 4.1.2. | Exzimeren-Emission                                                                              | 25 |

|      |                                                                     |    |
|------|---------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2. | Emissionsspektren frischer, kalt<br>aufgedampfter Filme             | 28 |
| 4.3. | Emissionsspektren polykristalliner<br>Filme                         | 35 |
| 5.   | Abhängigkeit der Fluoreszenz von der<br>Anregungsintensität         | 51 |
| 6.   | Zusammenfassung                                                     | 53 |
| 7.   | Anhang: Verzögerte Fluoreszenz in<br>aufgedampften Anthrazen-Filmen | 55 |
| 8.   | Literaturverzeichnis                                                | 59 |

## 1. Einleitung

Die optischen Eigenschaften von organischen Molekülkristallen sind weitgehend bekannt. <sup>1)</sup> In der letzten Zeit gewannen Untersuchungen von strukturellen Defekten an Bedeutung, da sich offensichtlich auch in extrem chemisch - reinen Kristallen Strukturfehler einbauen. <sup>2)</sup> Der Einfluß dieser Störstellen auf optische Eigenschaften und Leitfähigkeitsverhalten wird besonders deutlich, wenn man die kristalline Struktur durch äußere Kräfte verändert oder die Moleküle in ein völlig ungeordnetes Gefüge bringt. Neben der thermischen Behandlung der Kristalle und der mechanischen Deformation durch hohe Drucke gibt es experimentell die Möglichkeit, strukturelle Unordnung durch Aufdampfen der entsprechenden organischen Substanzen zu schaffen. Dabei können sich außer polykristallinen Strukturen auf gekühlten Unterlagen auch glasig-amorphe Zustände ausbilden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, Emissions- und Absorptionsverhalten von aufgedampften Tetrazenfilmen im Temperaturbereich von 4-300 K zu untersuchen.

## 2. Apparatives

Tetrazen (Princeton Organics, Reinheitsgrad 99,95 %) wurde bei einem Druck von weniger als  $10^{-5}$  Torr auf handelsübliche Viertel-Objektträgerplättchen (12 x 38 mm) aufgedampft. Eine stickstoffgekühlte Kühlfalle vor der Vorvakuumpumpe und zwei Kohle-Adsorptionspumpen garantierten ölfreies Vakuum. Die Glasplättchen waren an einem drehbaren Kühlfinger angebracht, der mit einem Heizleiter auch auf Temperaturen über  $100^{\circ}$  C aufgeheizt werden konnte. Die Emission der Proben konnte in dieser Anordnung nur in Transmission beobachtet werden. Deshalb wurden beim Aufdampfen Schichtdicken von 0,1 - 0,4  $\mu$  gewählt, um Reabsorptionseffekte möglichst gering zu halten. (Die Schichtdicke wurde mechanisch mit einem Dickenmeßgerät bestimmt.)

Die Anregung erfolgte mit einem Argon-Ionen-Laser (Coherent Radiation, Modell M 52), dessen verschiedene Wellenlängen - in den Experimenten wurden die 457 nm-, 476 nm- und 514 nm-Linie benutzt - in der Singulett-Absorptionsbande von kristallinem Tetrazen liegt. Der Strahl wurde mit Linsen aufgeweitet und seine Intensität mit Neutralglasfiltern geschwächt, um lokale Erwärmung der Proben zu vermeiden. Bei manchen Proben wurde dem Argon-Ionen-Laser noch ein Dauerstrich-Farbstoff-Laser (Spectra Physics Modell 370) vorgeschaltet. (Farbstoff: Rhodamin 6 G). Die Fluoreszenz-Spektren wurden mit einer geeichten Monochromator-Multiplier-Anordnung aufgenommen und

auf einen Schreiber übertragen. (Gitter-Monochromator: Jobin Yvon, Photo-Multiplier: EMI 9558 QB mit S2o-Kathode). Bei extrem schmalen Spalt (Auflösung 1,5 nm) verstärkte das Signal ein lock-in-amplifier (PAR, Modell HR 8).

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Cary-Spektralphotometer durchgeführt, wobei die Proben in einem He-Kryostaten gekühlt wurden.

An der oben beschriebenen Fluoreszenzapparatur waren tiefe Temperaturen von nur etwa 100 K möglich. Diese Messungen wurden ergänzt durch Spektren bei Temperaturen bis zu 4 K am Physikalischen Institut der Universität Giessen. Am gleichen Institut wurden auch die Fluoreszenzabklingzeiten gemessen.

### 3. Experimentelle Ergebnisse:

Die Schichten wurden bei verschiedenen Temperaturen des Glas-substrates aufgedampft. Interessant waren die beiden Extremfälle:

- (i) "kalt"-aufsublimiert, d.h. bei einer Temperatur von 100 - 110 K
- (ii) "warm"-aufsublimiert, bei 340 - 350 K  
(bei höheren Temperaturen dampft das Tetrazen vom Glas wieder ab.)

Zunächst sollen die Fluoreszenz-Spektren beider Schichttypen beschrieben werden. Es folgt anschließend eine Darstellung der Absorptionsmessungen. Beiden Messungen werden zum Vergleich jeweils die entsprechenden Kristall-Daten vorangestellt, die aus Literaturzitaten bereits bekannt sind.

#### 3.1. Fluoreszenzmessungen

##### 3.1.1. Kristall-Fluoreszenz-Spektrum

Im Gegensatz zu Anthrazen mißt man bei Tetrazen-Kristallen eine äußerst geringe Fluoreszenz-Quantenausbeute, die mit steigender Temperatur noch weiter abnimmt. Bei Zimmertemperatur beträgt sie etwa 0,002. Sorgfältige Messungen des Fluoreszenz-Spektrums ergaben einen 0,0-Übergang bei 534 nm; die Vibrationslinien sind ungefähr  $1200 \text{ cm}^{-1}$  von einander getrennt. (3)

Experimentelle Daten liegen allerdings nur für 210 und 300 K vor, so daß sich in anderen Temperaturbereichen keine Vergleiche mit den Spektren der Tetrazen-Schichten anstellen lassen.

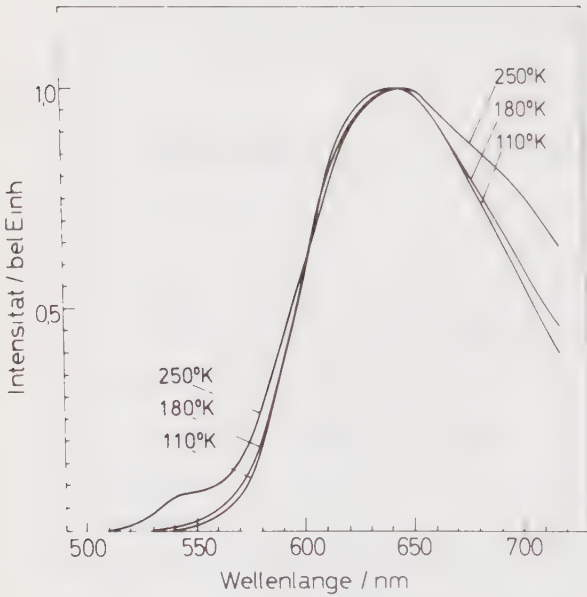
### 3.1.2. Fluoreszenz-Spektren frischer, kalt aufgedampfter Filme

Die Emission besteht - unabhängig von der anregenden Wellenlänge - aus einer breiten, strukturlosen Bande mit dem Maximum bei 645 nm. Die Halbwertsbreite beträgt ungefähr  $2400 \text{ cm}^{-1}$ . Bandenform und -lage bleiben beim Erwärmen nahezu unverändert, lediglich die Halbwertsbreite nimmt im Bereich von 100-270 K um etwa  $100 \text{ cm}^{-1}$  zu. Oberhalb von 250 K bildet sich im kurzwelligen Teil des Spektrums bei etwa 540 nm eine schwache Schulter aus, deren Intensität bei höheren Temperaturen weiter anwächst und dem Spektrum einen strukturierten Charakter gibt. (Fig. 1)

Das Auftreten einer neuen Fluoreszenzbande, die ihrer spektralen Lage nach einer Monomeren-Emission zuzuschreiben ist, deutet einen Rekristallisationsprozeß der anfangs amorphen Schicht an. Gleichzeitig trübt sich die Schicht ein und wird undurchsichtig. Mit der strukturellen Umordnung verändert sich auch der Charakter der Emission irreversibel.

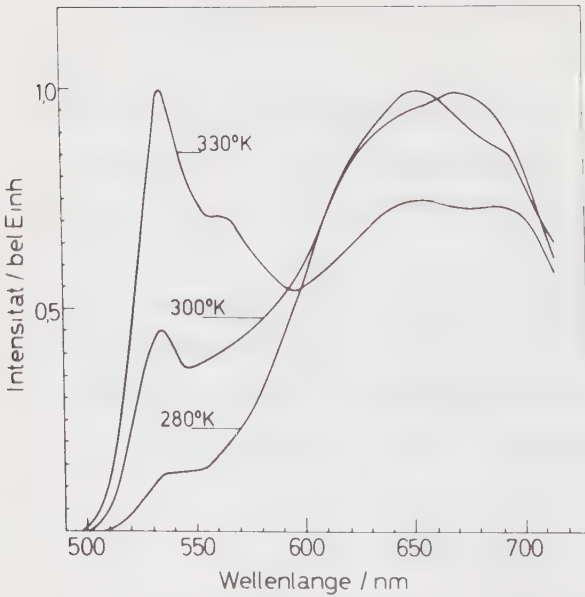
Unabhängig von der einsetzenden Rekristallisation nimmt die Fluoreszenz-Intensität der breiten 645 nm-Bande mit steigender Temperatur ab (Fig. 2), die Fluoreszenz-Abklingdauer jedoch bleibt im betrachteten Temperaturbereich konstant 65 nsec. (4)

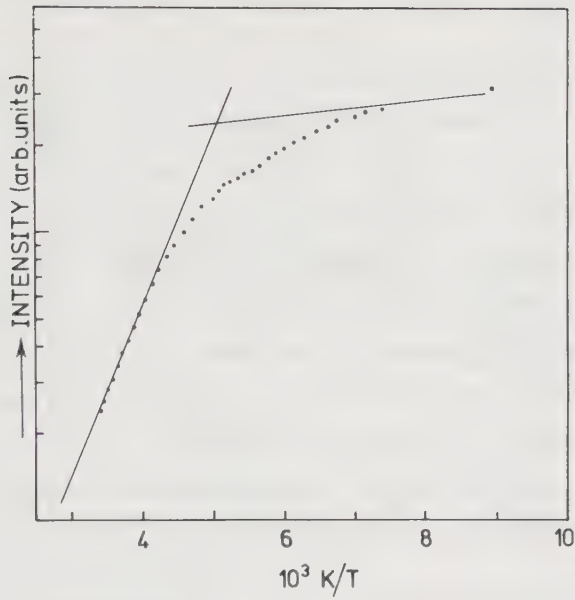
Figuren zu Kapitel 3.1.2.



Figur 1

Normiertes Emis-  
sionspektrum eines  
frischen, kalt aufge-  
dampften Films bei  
verschiedenen Tempe-  
raturen.





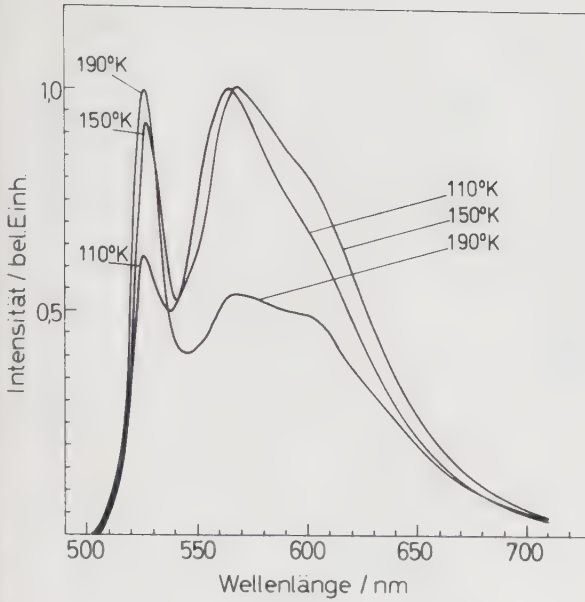
Figur 2 Temperaturabhängigkeit der Emission eines frischen, kalt aufgedampften Films.

### 3.1.3. Fluoreszenz-Spektren kalt aufgedampfter, getemperter Filme

Durch mehrstündiges Tempern bei Zimmertemperatur wächst die integrale Fluoreszenz-Intensität an, die Monomerenbanden treten mit fortschreitender Rekristallisation stärker hervor. Trotzdem enthält das Spektrum noch einen beträchtlichen "Rot"-Anteil aus der Emission der ungeordneten Schicht. Höhere Temperaturen (bis etwa  $180^{\circ}\text{C}$ ) beschleunigen den Temperungsprozeß. Bei anschließend vermessenen Proben engen die einzelnen Banden sich weiter ein; ihre spektrale Lage stimmt gut mit den Kristall-Daten überein. Allerdings verschiebt sich die 570 nm-Bande beim Erwärmen um etwa  $300\text{ cm}^{-1}$  zu kürzeren Wellenlängen hin, ohne dabei ihre Form wesentlich zu verändern. (Fig. 3)

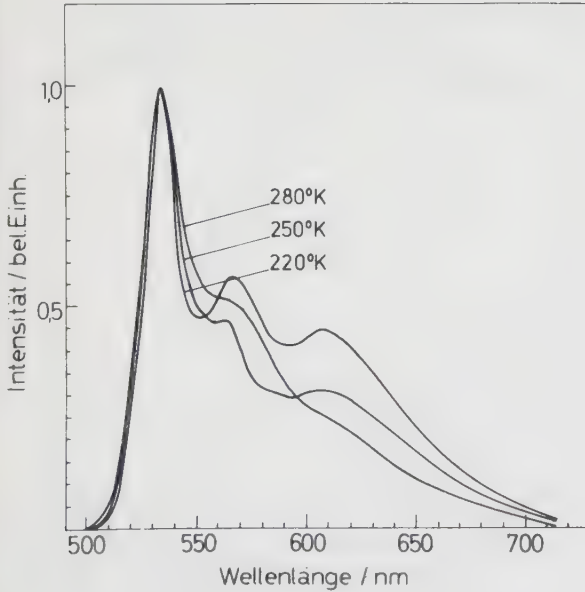
Die integrale Fluoreszenz-Intensität nimmt auch bei rekristallisierten Schichten mit steigender Temperatur ab. Auffallend dabei ist die unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeit der 538-nm und 570 nm-Bande im tieferen Temperaturbereich. (Fig. 4)

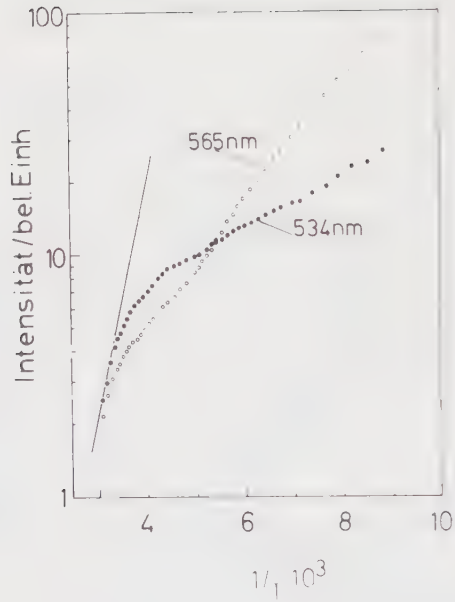
Figuren zu Kapitel 3.1.3.



Figur 3

Normiertes Fluoreszenz-Spektrum eines kalt aufgedampften, getemperten Films bei verschiedenen Temperaturen.  
(Spektrum nicht korrigiert)





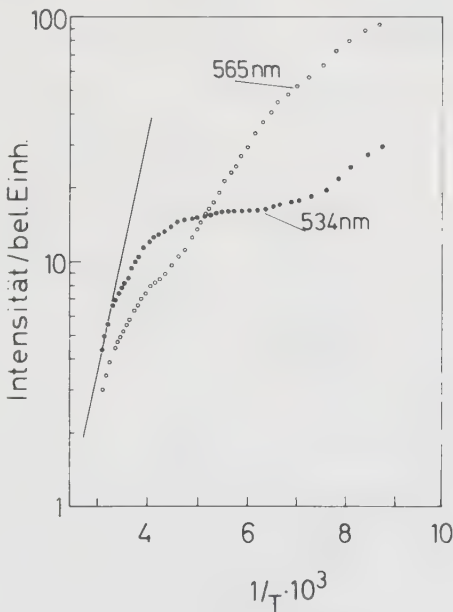
Figur 4 Temperaturabhängigkeit der 534 nm- und der 565 nm-Fluoreszenzbande eines kalt aufgedampften, getemperten Films.

### 3.1.4. Fluoreszenz-Spektren warm aufgedampfter Filme

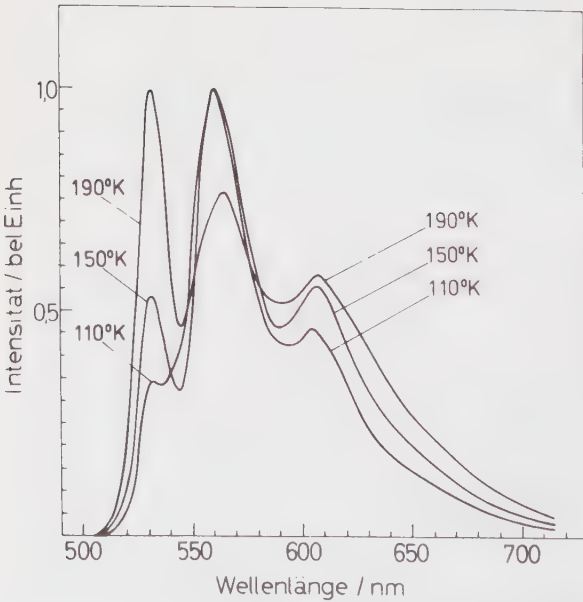
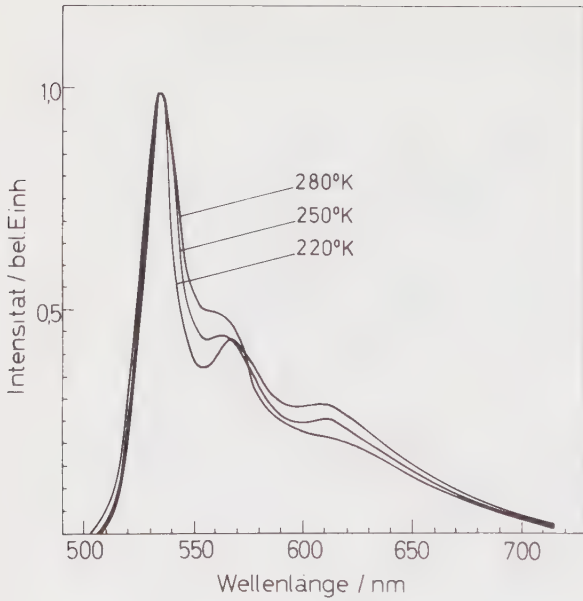
Die Struktur der Spektren ist - im Vergleich zu den getemper-  
ten, kalt aufgedampften Filmen - auch bei tieferen Tempera-  
turen von 100 K stärker ausgeprägt. Abgesehen von Intensi-  
tätsunterschieden der einzelnen Banden, sind die Fluores-  
zenz-Spektren in beiden Schichten identisch; die 570 nm -  
Linie zeigt jedoch nur eine geringe Temperatur-Drift.

(Fig. 5, S. 12)

Die Fluoreszenz-Intensität der beiden Hauptbanden ähnelt in  
ihrer Temperaturabhängigkeit der oben beschriebenen. (Fig. 6)



Figur 6 Temperaturabhängigkeit der 534 nm- und der  
565 nm-Fluoreszenzbande eines warm aufgedampf-  
ten Films.



**Figur 5** Normiertes Fluoreszenz-Spektrum eines warm aufgedampften Films bei verschiedenen Temperaturen. (Spektrum nicht korrigiert)

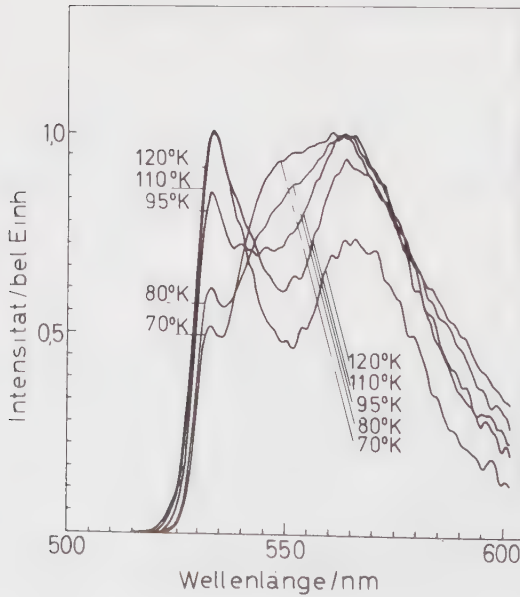
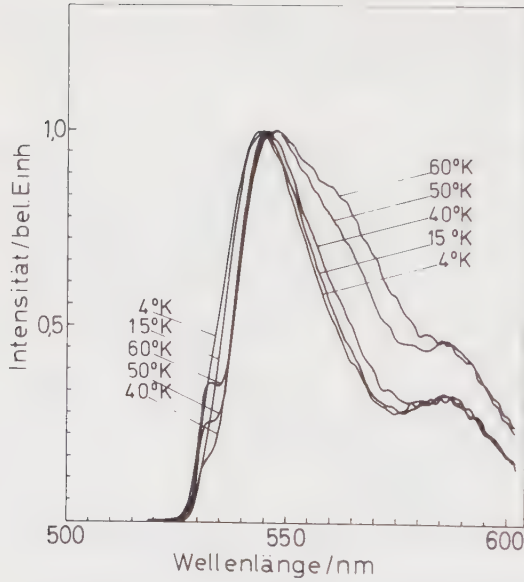
#### 4.1.5. Vergleich der Spektren warm aufgedampfter und getemperter Filme bei tiefen Temperaturen

Trotz der temperaturabhängigen Verschiebung der 570 nm-Linie unterscheiden sich die beiden Emissionsspektren im Bereich von 100 - 300 K nicht wesentlich voneinander; auch beim Abkühlen unter 100 K verändern sie sich in gleicher Weise: Die Intensitäten der 534 nm- und 565 nm-Linie nehmen ab, zugleich treten neue Banden bei etwa 544 nm und 585 nm auf. (+) Bei He-Temperatur scheint das Spektrum überwiegend aus diesen beiden, relativ breiten Banden zu bestehen. (Fig. 7 - 8)

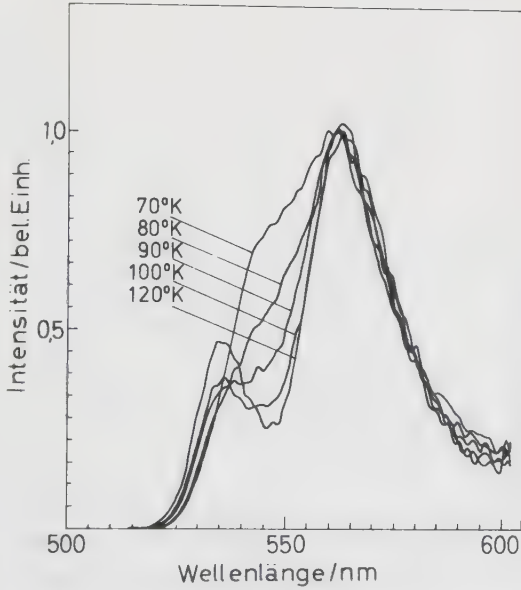
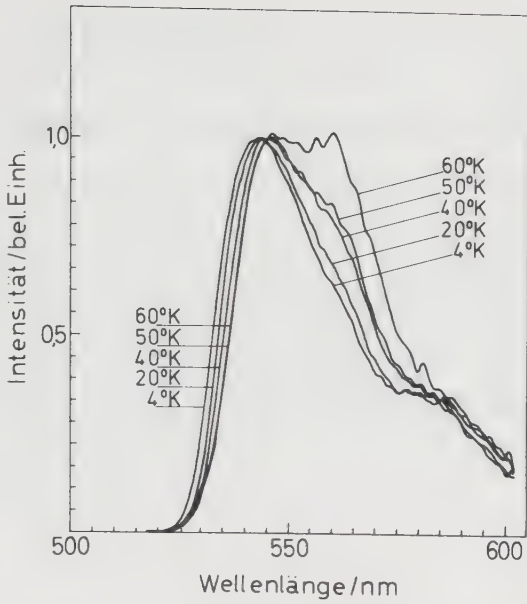
Allerdings deutet sich bereits bei 150 K ein in beiden Schichttypen unterschiedliches Intensitätsverhältnis der 534 nm und 570 nm-Linie an, das bei Temperaturen unter 100 K noch deutlicher wird. Die kurzwellige 534 nm-Bande ist in getemperten Proben intensiver als in warm aufsublimierten. Selbst bei Temperaturen unter 70 K ist sie noch klar als Schulter erkennbar, während sie sich im Spektrum der warm aufgedampften Filme "aufgelöst" hat.

---

(+) Anmerkung: Die Spektren berücksichtigen nur den Bereich von 500 - 600 nm, da die Empfindlichkeit des Multipliers (RCA 8850) zu längeren Wellenlängen stark abnimmt. Die Fluoreszenz wurde unter 45° beobachtet, wodurch Reabsorptionsverluste vermieden wurden. Das erklärt die Verschiebung der 0,0-Linie um etwa 4 nm zu kürzeren Wellenlängen. (Die vorher beschriebenen Spektren sind in Transmission aufgenommen worden. Vgl. Abschnitt 2)



Figur 7 Normiertes Fluoreszenz-Spektrum eines kalt aufgedampften, getemperten Films im Bereich von 4 - 120 K.



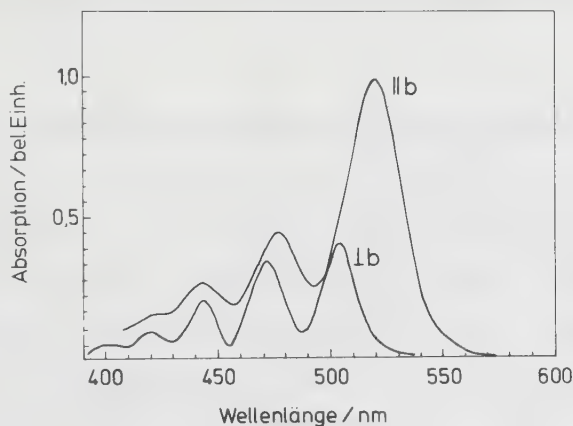
Figur 8 Normiertes Fluoreszenz-Spektrum eines warm aufgedampften Films im Bereich von 4 - 120 K.

Die Abklingdauermessungen, die von diesen Schichten gemacht wurden, beschränken sich auf den Bereich von 4 - 75 K, da bei höheren Temperaturen wegen der geringen Fluoreszenz - Intensität die kurzen Signale nicht mehr eindeutig von der anregenden Blitzlampe getrennt werden konnten. Für 570 nm wurde eine Abklingdauer von  $9,5 \pm 0,5$  nsec gemessen, die innerhalb der Meßgenauigkeit konstant blieb; für die 538 nm-Linie, die direkt in der breiten 544 nm-Bande liegt, betrug sie 5,6 nsec, nahm aber zwischen 50 - 75 K auf 1,6 nsec ab.

### 3.2. Absorptionsmessungen

#### 3.2.1. Kristallabsorptionsspektrum

In der Singulett-Absorption von Tetrazen-Kristallen fällt die besonders große Davydov-Aufspaltung von  $700\text{ cm}^{-1}$  auf (in Anthrazen-Kristallen beträgt sie zum Vergleich nur  $220\text{ cm}^{-1}$ ). Die langwellige Komponente, parallel zur  $\vec{b}$ -Achse polarisiert, liegt zwischen  $520\text{--}54\text{ nm}$  (die Literaturangaben schwanken etwas), der senkrecht zu  $\vec{b}$  polarisierte Anteil bei  $504\text{ nm}$ . Ihr Intensitätsverhältnis beträgt ungefähr  $3 : 1$ . (Fig. 9) (5,6)



Figur 9 Kristall-Absorptionsspektrum bei Zimmertemperatur

Tiefe Temperaturen verändern das Spektrum kaum. Bei  $70\text{ K}$  allerdings beobachteten Prikhoto und Skorobogatko eine Diskontinuität: Die Davydov-Aufspaltung nimmt von  $700\text{ cm}^{-1}$

auf  $940 \text{ cm}^{-1}$  zu. Dabei verschieben sich die Absorptionsbanden zu längeren Wellenlängen, besonders stark die parallel zur  $\vec{b}$ -Achse polarisierten. Die beiden Davydov-Komponenten liegen jetzt bei  $533 \text{ nm}$  ( $\parallel \vec{b}$ ) bzw.  $505 \text{ nm}$  ( $\perp \vec{b}$ ). (7,8)

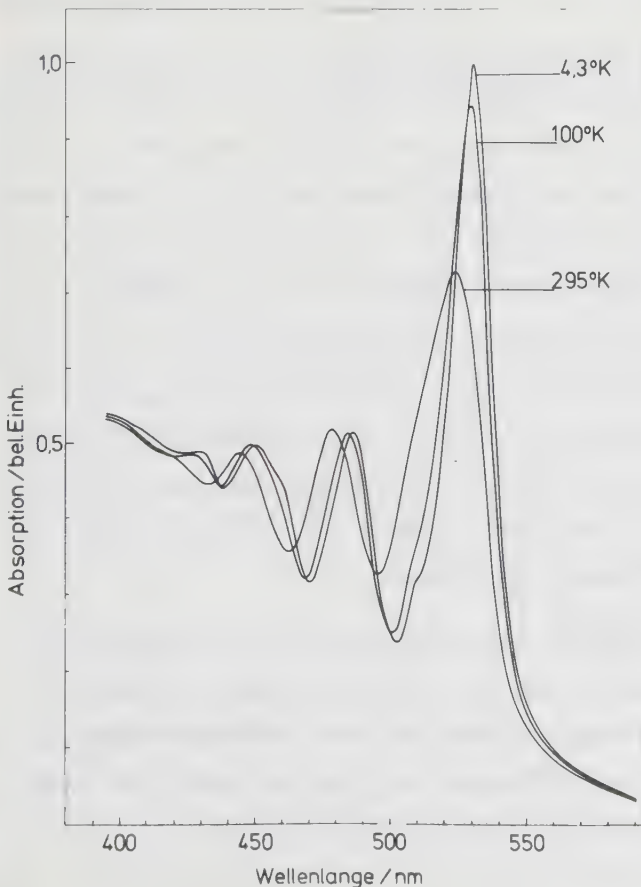
Die ungewöhnlich große Zunahme der Davydov-Aufspaltung ( $\approx 30\%$ ) läßt sich nicht mehr mit temperaturabhängigen Volumenänderungen erklären. Die beiden Autoren vermuten einen Phasenübergang von einem schwachen triklinen Gitter in ein monoklines, das die gegenseitige Resonanzwechselwirkung der Moleküle begünstigt. Diese Strukturumwandlung vollzieht sich nicht spontan, sondern scheint in einem kleinen Bereich des Kristalles zu beginnen und sich allmählich über das ganze Volumen auszubreiten. Oberhalb von  $70 \text{ K}$  geht das Spektrum wieder in seine ursprüngliche Form über.

### 3.2.2. Absorptionsspektrum frischer, kalt aufgedampfter Filme

In frischen, kalt aufgedampften Filmen spaltet der  $0,0$ -Übergang nicht auf: Im Bereich der beiden Davydov-Komponenten des Kristalls tritt eine einzelne, breite Bande auf, deren Maximum bei  $522 \text{ nm}$  liegt. Auch die übrigen Vibrationslinien stimmen in ihrer spektralen Lage mit den Schwingungsbanden des Kristalls überein. (9) Wahrscheinlich sind periodische Symmetriebeziehungen von orientierten Molekülen im Kristall für die Davydov-Aufspaltung verantwortlich, die offensichtlich in den strukturlosen Schichten fehlen.

### 3.2.3. Absorptionsspektren kalt aufgedampfter, getemperter Filme

Tempern verändert die Lage der Absorptionsbanden nicht. Mit beginnender Rekristallisation zeigt sich bei etwa 505 nm eine schwache Schulter. Der 0,0-Übergang ist - verglichen mit dem Kristall-Spektrum - relativ breit geblieben; mit abnehmenden Temperaturen engt sich diese Linie weiter ein und verschiebt sich ziemlich kontinuierlich um  $330 \text{ cm}^{-1}$  von 522 nm auf 530 nm. Dadurch wird die schwache Linie bei 505 nm "freigelegt", die von der Temperatur-Drift unberührt bleibt.



Figur 10  
Absorptionsspektrum eines kalt aufgedampften, getemperten Films bei verschiedenen Temperaturen.

Die temperaturabhängige "Rot"-Verschiebung erinnert an den im Kristall beobachteten Phasenübergang, zumal sie beim Erwärmen ebenfalls reversibel ist. Deutlicher Unterschied jedoch: Das Spektrum ändert sich im Kristall erst bei 70 K, bei den getemperten Schichten dagegen ist während des Abkühlens kein sprunghafter Übergang zu sehen. Außerdem erscheint die 505 nm-Linie weitaus schwächer als im Kristall, was sich auch bei fortgesetztem Tempern nicht ändert.

Es ist durchaus denkbar, daß sich in den gestörten, mikrokristallinen Schichten Strukturumwandlungen aufgrund thermischer Volumenkontraktion leichter vollziehen, so daß der Eindruck eines kontinuierlichen Übergangs entsteht. Das relativ feste Gefüge des Kristalls hingegen kann solche strukturellen Umordnungen in gewissem Maße verzögern. Die Absorptionsmessungen deuten auch darauf hin, daß in letzterem Fall der Umwandlungsprozeß zunächst auf ein kleines Gebiet lokalisiert ist und erst nach einigen Minuten den ganzen Kristall erfaßt. (8)

Versucht man das Problem der Intensitätsunterschiede der Bande bei 505 und 522 nm, die sich auch nach längerem Tempern nicht ändern, mit dem Davydov-Bild, d.h. mit der Vorstellung zweier, senkrecht zueinander polarisierter Übergangsmomente, zu erklären, muß man sich auf Vermutungen über die Struktur der polykristallinen Schichten beschränken.

Demnach wären - im Gegensatz zum Kristall - die Moleküle im mikrokristallinen Gefüge so zueinander orientiert, daß das resultierende Übergangsmoment der einen Polarisationsrichtung besonders schwach ausgebildet ist. Das müßte aber auch zu einer Änderung der Davydov-Aufspaltung führen, die allerdings nicht beobachtet wird.

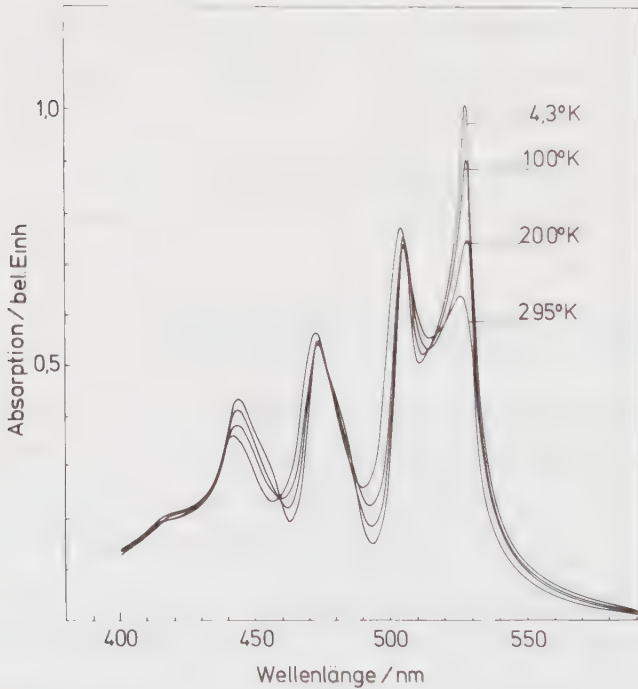
Wahrscheinlicher ist, daß selbst in den getemperten Filmen eine immer noch stark gestörte Struktur vorliegt. Trotz des Temperns hat sich die Schicht nicht vollständig rekristallisiert. Daher überlagern die Absorptionsbanden der ungeordneten Bereiche die beiden kristallinen Davydov-Komponenten. Aufnahmen von Röntgen-Beugungen an diesen Schichten weisen diffuse Ringe auf (10, 11), aus denen ebenfalls eine statistische Verteilung von Molekülen ersichtlich wird. Interessant ist in diesem Zusammenhang: Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren von Kristall und getemperter Schicht stimmen überein.

#### 3.2.4. Absorptionsspektren warm aufgedampfter Filme

Im Vergleich zum vorher besprochenen Spektrum fällt die besonders scharfe und ausgeprägte Linie bei 504 nm auf. (Fig. 11) Polarisationsbedingte Streuungen an Mikrokristallen verursachen wahrscheinlich Intensität und spektrale Lage der Bande bei 527 nm. (12) Trotz dieser Verfälschung des Spektrums läßt eine genauere Analyse der Vibrationsbanden vermuten, daß in warm aufgedampften Schichten offensichtlich eine andere Struktur vorliegt als in den getemperten. Auch temperaturabhängige Absorptionsmessungen bestätigen diese Annahme: Das Spektrum von gekühlten Proben verschiebt sich nur geringfügig zu längeren Wellenlängen.

An dem Absorptionsspektrum überrascht allerdings, daß der Streueffekt spektral nur auf eine Linie beschränkt bleibt; denn die Vibrationslinien zeigen keine ähnliche Verschiebung, zumal die 504 nm-Komponente nur schwach polarisiert ist. Es läßt höchstens

den Schluß zu, daß Vibrationsübergänge keine ausgeprägte Polarisationsrichtung zeigen. Ungeklärt bleibt auch die Intensitätszunahme der 527 nm-Bande bei tieferen Temperaturen, die überdies noch ihre Form ändert.



Figur 11 Absorptionsspektrum eines warm aufgedampften Films bei verschiedenen Temperaturen.

### 3.3. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Die Absorptionsmessungen an beiden Schichttypen ergeben deutlich verschiedene Spektren, während die Fluoreszenzbanden, die eine bemerkenswert große Stokes-shift zeigen, sich in ihrer spektralen Lage nicht von denen des Kristalls unterscheiden, d.h. unabhängig von der jeweils vorliegenden Struktur-Modifikation erfolgt die Emission immer aus dem gleichen Niveau. Ausgenommen davon ist allerdings die Fluoreszenz der frischen, kalt aufgedampften Filme, deren stark "rot"-verschobenes Spektrum einen ganz anderen Charakter besitzt.

#### 4. Diskussion

##### 4.1. Vorbetrachtung

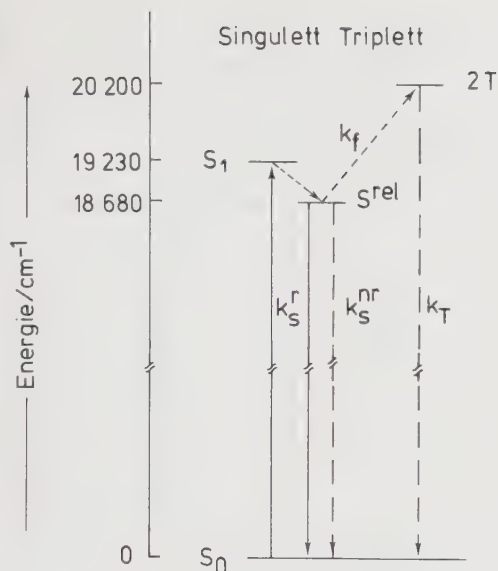
Zum besseren Verständnis der folgenden Diskussion ist es zweckmäßig, zuvor die Begriffe "Fission" und "Exzimer" kurz zu erläutern.

##### 4.1.1. Der Fission-Prozeß

Die besonders niedrige Quantenausbeute von kristallinem Tetrazen gab Anlaß zu verschiedenen Modellen strahlungsloser Desaktivierung. (13 - 18) Die Abnahme der Fluoreszenz-Intensität mit steigender Temperatur läßt darüber hinaus auf einen thermisch aktivierten Prozeß schließen. Magnetfeldeinflüsse auf die Fluoreszenz (16, 17) bestätigen eine theoretische Überlegung von Swenberg und Stacy (18), die in der Aufspaltung eines angeregten Singulett in zwei Triplett-Exzitonen mit entgegengesetztem Spin die wahrscheinlichste Möglichkeit strahlungslosen Zerfalls sahen. Die Aktivierungsenergie von 0,2 eV, aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz-Intensität ermittelt, stimmt gut mit der spektroskopisch gemessenen Energiedifferenz von zwei Triplett-Exzitonen und dem relaxierten Singulett-Niveau überein. (Fig. 12) (+)

---

(+) Anmerkung: Als relaxiertes Singulett-Niveau wird hier - ohne nähere Charakterisierung - dasjenige Niveau bezeichnet, aus dem die Fluoreszenzemission erfolgt.



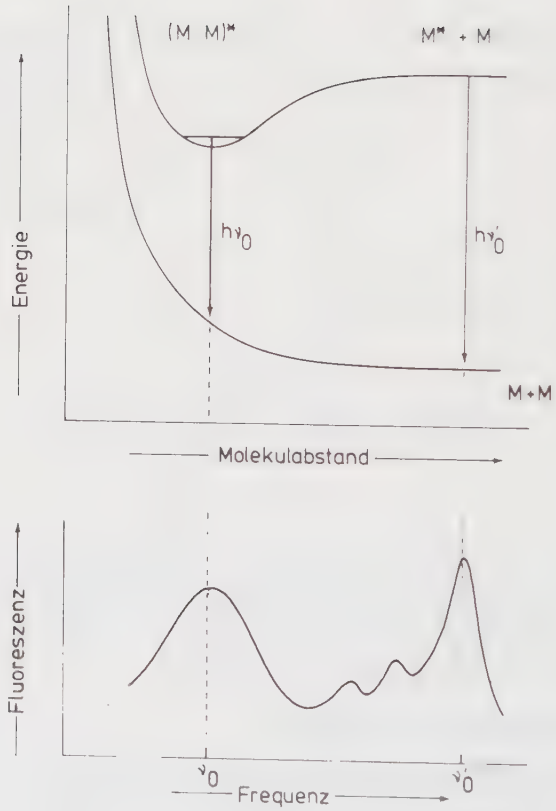
Figur 12

Zum Fission-Prozeß in  
Tetrazen-Kristallen  
(Erläuterung im Text).

Wegen der hohen Übergangsrate (19) desaktiviert bereits ab 160 K ein beträchtlicher Teil der angeregten Moleküle strahlungslos über diesen Kanal.

#### 4.1.2. Exzimeren-Emission

Unter Exzimeren versteht man Molekül-Paare, die - im Gegensatz zu normalen Dimeren - nur in angeregtem Zustand stabil sind. Ihre Molekülebenen lagern sich parallel zu einer sandwichartigen Konfiguration aneinander, in der sich die Wellenfunktionen stärker überlappen können. Die Stabilität dieses Aggregates im angeregten Zustand veranschaulicht folgendes Potentialkurvenschema: (Fig. 13)



Figur 13 Zur Exzimeren-Bildung (Erläuterung im Text)

Bei einem bestimmten Molekülabstand ist die anziehende Exzimeren-Resonanz-Wechselwirkung zwischen dem angeregten Molekül-Paar stärker als die elektrostatische Abstoßung, so daß sich eine Potentialmulde ausbildet. Dabei stellt sich ein neuer Gleichgewichtsabstand zwischen den beiden Molekülen ein, der im Grundzustand instabil ist: Das Molekül-Paar dissoziiert. Daraus erklärt sich nicht nur der unstrukturierte Charakter der gegenüber der normalen Fluoreszenz "rot"- verschobenen Exzimeren-Emission, sondern auch die Tatsache, daß man ohne zusätzliche, örtliche Fixierung der Molekül-Paare keine entsprechende Komponente im Absorptionsspektrum beobachtet. (20)

Pyren wurde - in Lösung und in kristalliner Form - eingehend auf die Exzimerenbildung hin untersucht, so daß sich dieses System besonders gut als Beispiel eignet. (1) In Pyren-Kristallen sind die Moleküle schon im Grundzustand paarweise in Dimeren-Struktur angeordnet. Der Abstand der parallelen Molekülebenen beträgt  $3,53 \text{ \AA}$ . Trotz dieses geringen Abstandes ist die Absorption charakteristisch für Monomere. Nach Anregung eines Einzel-Moleküls bildet sich auf Grund der anziehenden Wechselwirkung zwischen dem angeregten Molekül und dem nicht angeregten, parallelen Nachbarn ein Exzimeren-Zustand. Der Abstand der beiden Komponenten verkürzt sich dabei um  $0,16 \text{ \AA}$ . Das breite, unstrukturierte Fluoreszenz-Spektrum des Pyren-Kristalls ist auf strahlende Desaktivierung dieses Exzimeren-Paares zurückzuführen.

#### 4.2. Emissionsspektren frischer, kalt aufgedampfter Filme

Im allgemeinen besteht in organischen Molekül-Kristallen ein einfacher Zusammenhang zwischen Struktureigenschaften und Emissionsverhalten: Die linear annellierte Aromaten bevorzugen Kristall-Strukturen, in denen die Molekülebenen in einem Winkel von etwa  $60^\circ$  zueinander stehen. Die Fluoreszenz-Spektren solcher Kristalle können als Monomeren-Spektren betrachtet werden. Angular annellierte Moleküle mit hoher Symmetrie sind dagegen paarweise (wie in Pyren) oder stapelweise (wie Coronen und  $\beta$ -Modifikation von Perylen) im Kristallgitter angeordnet. (21)

Gewöhnlich tritt Exzimeren-Fluoreszenz nur in Kristallen mit Dimeren-Konfiguration auf. In Monomeren-Kristallen dagegen beobachtet man Exzimeren-Emission nur dann, wenn das Kristallgefüge durch äußere Kräfte mechanisch deformiert wird. (22, 23) Spektren der strukturell stark gestörten polykristallinen Filme enthalten ebenfalls einen beträchtlichen Anteil dieser Defekt-Fluoreszenz. (24, 25) Die strukturellen Fehlorderungen, die eine gegenseitige Assoziation der Moleküle ermöglichen, bleiben hierbei auf Korngrenzen oder lokale Kristall-Defekte beschränkt. Völlig ungeordnete Verhältnisse liegen in amorphen Strukturen vor, die man durch Sublimation auf gekühlte Unterlagen erhält. Allerdings muß hier im Zusammenhang mit den kalt aufgedampften Tetrazen-Filmen der Begriff "amorph" modifiziert werden. Die Absorptionsmessungen lassen vermuten, daß es sich bei diesen Schichten nicht um eine vollkommen irreguläre Anordnung von Molekülen handelt, sondern daß die amorphe Struktur eher als "aufgeweichte" Kristall-Struktur anzusehen ist, in der Abstand und Lage

der Moleküle einer statistischen Fluktuation unterworfen sind.

Die breite, unstrukturierte Emissionsbande der frischen, kalt aufsublimierten Tetrazen-Filme - etwa  $3200\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Singulett-Übergang im Kristall zu längeren Wellenlängen verschoben - zeigt auffallende Ähnlichkeit mit Exzimeren-Spektren; Exzimeren-Emission wurde an kristallinem Tetrazen unter normalen Bedingungen bisher nicht beobachtet. (+)

Ein Vergleich des Emissionsspektrums mit gewöhnlicher Exzimeren-Fluoreszenz in Kristallen ergibt allerdings wesentliche Unterschiede: (1) Die Emissionsbande in Pyren-Kristallen verbreitert sich beim Erwärmen von 77 auf 270 K etwa um  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Die relative Zunahme - verursacht durch die Anregung der Vibrationsniveaus des Exzimers - wird durch eine effektive Temperatur bestimmt, die von der Nullpunktenergie des Oszillator-Paares, bestehend aus zwei Molekülen, abhängt. Im gleichen Temperaturbereich nimmt die Bandbreite der Tetrazen-Emission nur um  $100\text{ cm}^{-1}$  zu, obwohl man nicht annehmen kann, daß die Oszillator-Nullpunktenergie von einem Tetrazen-Paar wesentlich verschieden ist.

(2) Die Emissionsspektren der Tetrazen-Schichten sind leicht unsymmetrisch. Beide Teile, der kurzwellige und der langwellige, lassen sich annähernd mit Gauß'schen Profilen wiedergeben. Sie

---

(+) Anmerkung: Kristalle weisen nur unter Einwirkung hoher Drucke eine vergleichbare Fluoreszenz auf. Dabei verschieben sich allerdings gleichzeitig auf Grund von Strukturdeformationen die Absorptionsbanden (23), während sie in frischer Schicht und ungestörtem Kristall in ihrer spektralen Lage identisch sind.

fallen allerdings schneller ab als die entsprechenden Ausläufer im Pyren-Spektrum, deren Form durch das Exzimeren-Potential bestimmt ist.

Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß sich das Emissionsspektrum der frischen, kalt aufgedampften Tetrazen-Filme aus relativ schmalen Emissionsspektren angeregter Sandwich-Paare zusammensetzt, deren Lage zueinander statistischen Schwankungen unterworfen ist. Die Paar-Bindungsenergien in dem derart verbreiterten Exzimeren-Band ergeben aufgrund der Form des Spektrums eine Gauß-Verteilung. Das Potential einer bestimmten Konfiguration muß ziemlich flach sein; denn, verglichen mit der gesamten Breite, sind die Emissionsbanden der einzelnen Komponenten beträchtlich schmaler.

Nach der Dipol-Näherung errechnet sich für einen angeregten Paarzustand - das molekulare Dipol - Übertragungsmonent betrage  $10 \text{ D}$  - eine Energieverschiebung von  $1200 \text{ cm}^{-1} (+)$ , wenn sich der gegenseitige molekulare Abstand nur  $0,12 \text{ \AA}$  verändert. Solche Abweichungen in der Molekül-Konfiguration sind durchaus zu erwarten, zumal Absorptionsmessungen auch auf eine statistische Verteilung der Moleküle im Grundzustand hindeuten. Die strukturellen Fehlordnungen in den frischen, kalt aufgedampften Filmen beeinflussen kaum die energetische Lage des Singulett-Niveaus - der  $0,0$ -Übergang in Absorption liegt bei  $2,37 \text{ eV}$ , in der Schicht wie im Kristall. Offensichtlich bilden sich auch in kalt aufsublimierten Schichten kristallin-ähnliche Struktu-

---

(+) Anmerkung Die Halbwertsbreite des Tetrazen-Emissionsspektrums ist etwa doppelt so groß.

ren aus, deren Gitterpunkte gewisse Translationssymmetrien aufweisen; die kristalline Ordnung der unmittelbaren Nachbarschaft eines Moleküls ist aber stark gestört. Dadurch verändert sich nur das Emissionsverhalten, nicht aber der monomere Charakter der Absorption.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich während des Aufdampfens Moleküle in sandwich-artigen Konfigurationen aneinanderlagern. Die Emission aber erfolgt - nach Relaxation der Paare - stets aus einem Exzimeren-Niveau. (Vgl. Pyren-Kristall) Es wurde nicht beobachtet, daß Dimeren-Strukturen direkt angeregt werden. Mit steigender Temperatur bleibt das Exzimeren-Spektrum im wesentlichen unverändert; nur die Intensität nimmt ab. Die Abklingzeit der Emission - exponentiell über zwei Dekaden - beträgt im betrachteten Temperaturbereich konstant 65 nsec. Sie ist wesentlich länger als die Singulett-Lebensdauer in kristallinen und polykristallinen Proben. (26) Die emittierende Spezies ist auch aus diesem Grund als ein Molekül-Paar mit Exzimeren-Sandwich-Konfiguration zu verstehen. (+) Wegen der konstanten Abklingdauer kann die temperaturabhängige Abnahme der Fluoreszenz-Intensität nicht durch einen thermisch aktivierten Zerfall des Exzimeren verursacht werden, z.B. durch Dissoziation oder Fission-Prozeß. Vielmehr muß die Desaktivierung vom ursprünglich angeregten Singulett-Niveau ausgehen, in Konkurrenz zur Exzimeren-

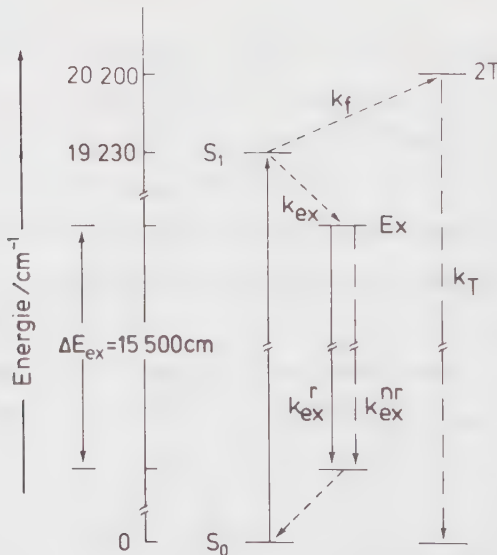
---

(+) Anmerkung: Auch bei Pyren-Kristallen mißt man wegen des kleinen Übergangsmomentes - der Übergang ist paritätsverboten - eine lange Abklingdauer von 112 nsec. (1)

Bildung. In Analogie zum Kristall liegt es nahe, in diesem strahlungslosen Zerfall die Aufspaltung eines Singulett-Exzitons in zwei Triplett-Zustände zu sehen. Die Temperaturabhängigkeit dieses Fission-Prozesses ist in dem Boltzmann - Faktor der Übergangsrate ausgedrückt:

$$k_f = k_{f,0} \cdot \exp \left\{ - [E(2T) - E(S)] / kT \right\}$$

$E(2T) - E(S) = \Delta E$  ist die Energiedifferenz zwischen dem Triplett-Paar und dem Singulett-Niveau. Monomeren-Emission ist in dem beschriebenen Spektrum nicht nachzuweisen. Für das Singulett-Niveau braucht man daher als effektive Desaktivierungskanäle nur die Exzimeren-Bildung und den Fission-Prozeß zu berücksichtigen. Die entsprechenden Raten sind  $k_{ex}$  bzw.  $k_f$ . (Fig.14)



**Figur 14** Zum Fission-Prozeß in frischen, kalt aufgedampften Filmen. (Erläuterungen im Text)

Für die relative Exzimeren-Fluoreszenz-Ausbeute ergibt sich dann:

$$I_{\text{ex}}(T) \sim \left\{ k_{\text{ex}} / [k_{\text{ex}} + k_f(T)] \right\} \cdot \varphi_{\text{ex}}$$

$\varphi_{\text{ex}}$  ist die Fluoreszenz-Quantenausbeute der Exzimeren. Mit dieser Gleichung läßt sich die experimentelle Kurve  $I(T)$  anpassen; mit  $k_{f,0} = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  (19) und  $\Delta E = 0,12 \pm 0,01$  - aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz-Intensität (Fig. 2) - berechnet sich  $k_{\text{ex}}$  zu  $k_{\text{ex}} = 2 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ . Unter der Annahme, daß die Energie des Triplett-Paares  $E(2T)$  die gleiche ist wie im Kristall ( $20200 \text{ cm}^{-1}$ ) (3), liegt das Fission-Niveau bei  $19230 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Lage deckt sich mit der energetisch niedrigsten Absorptionslinie der aufgedampften Schicht.

Die strahlende Übergangsrate  $k_r^{\text{ex}}$  läßt sich wenigstens der Größenordnung nach abschätzen: Nimmt man für  $\varphi_{\text{ex}}$  einen Wert zwischen 0,5 und 0,6 an - als Mittelwert gemessener Exzimeren-Quantenausbeuten von Pyren-Kristallen und verschiedenen Lösungen aromatischer Verbindungen (1) ein für die Tetrazen-Schichten durchaus realistischer Wert - erhält man für  $k_r^{\text{ex}} = \varphi_{\text{ex}} \cdot 1/\tau_{\text{ex}}$  ungefähr  $(0,5-1) \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ . Die strahlungslose Konversionsrate  $k_{\text{nr}}^{\text{ex}}$  ist von ähnlicher Größenordnung. Mit der Exzimeren-Lebensdauer  $\tau_{\text{ex}}$  ist sie ebenfalls temperaturunabhängig.

Die Bildungsrate der Exzimeren ist überraschend niedrig. Thermisch aktivierte Bildung als Erklärung ist ausgeschlossen; denn selbst bei 77° K beobachtet man keine Monomeren-Fluoreszenz. Die wahrscheinlichste Erklärung, die auch im Einklang mit der Vorstellung einer statistisch verteilten Molekül-Anordnung steht,

ist, daß nur ein bestimmter Teil des strukturellen Gefüges eine Konfiguration besitzt, die die Bildung von Exzimeren ermöglicht. Die Energie-Übertragung von den ursprünglich angeregten Monomeren ist dann der Übergangsbestimmende Schritt für die Exzimeren-Bildung.

#### 4.3. Emissionsspektren polykristalliner Filme

An Hand der Abbildungen 3, 5, 7, 8 lassen sich für die Fluoreszenz beider polykristalliner Schichttypen - der warm aufgedampften und der getemperten - zwischen 4 und 300 K zwei Bereiche unterscheiden, in denen der kurzwellige Teil des Spektrums (von 530 - 600 nm) im wesentlichen nur aus jeweils zwei Banden besteht: Zwischen 4 - 50 K je eine Bande bei 544 nm und 585 nm, oberhalb von 100 K bei 534 nm und 565 nm. Im dazwischenliegenden Temperaturbereich gehen die beiden Spektren kontinuierlich ineinander über.

Auf das unterschiedliche Temperaturverhalten der 534 nm- und 565 nm-Fluoreszenz-Linie wurde bereits hingewiesen. Erst oberhalb von 240 K gleichen sich die beiden Banden in ihrer exponentiellen Temperaturabhängigkeit an: In  $\lg(I)$ ,  $1/T$ - Darstellung nähert sich der Intensitätsverlauf asymptotisch einer Geraden, aus deren Steigung sich eine Aktivierungsenergie von  $0,19 \pm 0,01$  eV ableitet. (Fig. 4,6) Ein Vergleich mit Kristall-Werten läßt als Ursache für die Fluoreszenzabnahme den thermisch aktivierten Fission-Prozeß vermuten. Von strahlungslosen Desaktivierungen eines angeregten Singulett-Niveaus sind alle Vibrationslinien des Fluoreszenz-Spektrums in gleicher Weise betroffen. Daher überrascht, daß im Bereich von 120-240 K die Intensität der 565 nm-Bande um mehr als eine Größenordnung abnimmt. Beim kurzwelligeren 0,0-Übergang verändert sie sich nur um einen Faktor 3. Ein zusätzlicher strahlungsloser Zerfall ist für die erste Vibrationsbande nicht zu erwarten. Der Widerspruch läßt sich aber klären, wenn man eine strukturbedingte Defektstelle etwa  $1100\text{ cm}^{-1}$  unter dem Fluoreszenz-Niveau annimmt, deren in-

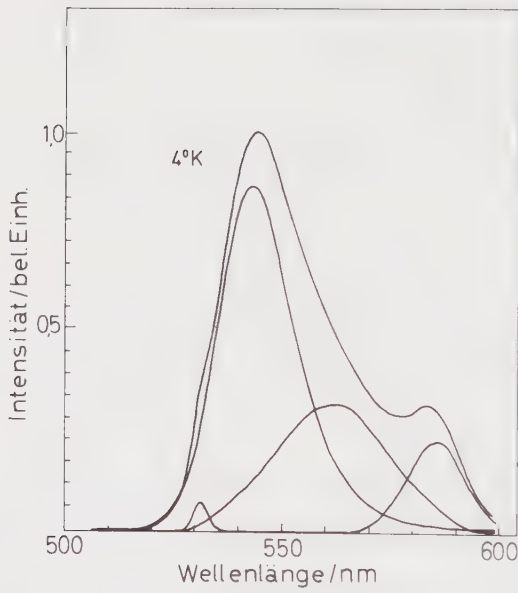
tensive Bande die erste Vibrationslinie der Wirtsemission überdeckt. Mit steigender Temperatur wird diese Haftstelle entvölkert, die Emission aus Störstellen schwächt sich ab, so daß die Intensität der Vibrationslinie relativ an Gewicht zunimmt. Daher paßt sich bei Temperaturen über 240 K die 565 nm-Bande der Charakteristik des 0,0-Überganges an.

Strukturelle Veränderungen können allerdings die Lage des Defekt-Niveaus beeinflussen; denn im Fluoreszenz-Spektrum der getemperten Filme variiert beim Erwärmen das Bandenmaximum infolge thermischer Gitter-Dilatation um  $300 \text{ cm}^{-1}$ . (Vgl. Fig.3) Warm aufgedampfte Filme zeigen nur eine unbedeutende Verschiebung. Ihr kristallines Gefüge verhält sich thermischen Einflüssen gegenüber stabil.

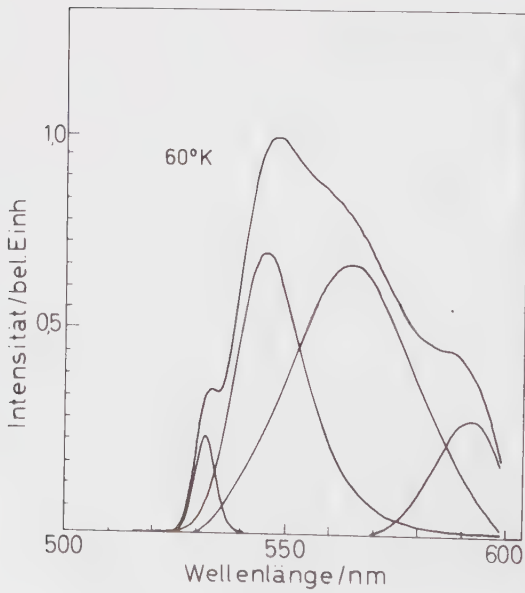
Die Intensitäten der vier Emissionsbanden, aus denen sich die Fluoreszenz-Spektren zwischen 530 und 600 nm zusammensetzen, ändern sich paarweise je nach Temperaturbereich. Unterhalb von 50 K ist die 534 nm-Linie verschwunden (nur in getemperten Proben, die sich überhaupt durch einen intensiveren 0,0-Übergang auszeichnen, kann man sie noch erkennen.), die Haftstellen-Emission von 565 nm ist schwach als Schulter einer neuen, starken Bande bei 544 nm zu erahnen. Die andere Emissionsbande bei 585 nm erscheint nicht besonders ausgeprägt. Aber ihr Abstand von etwa  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (Vibrationslinien im Kristall sind um etwa den gleichen Betrag voneinander getrennt) zur vorherigen macht eine unmittelbare Beziehung zwischen beiden Fluoreszenz-Linien deutlich, die sich im konstanten Intensitätsverhältnis bestätigt. Aussagen über das Wesen der beiden verwandten Emissions-

banden lassen sich nur durch eine genauere Analyse des Spektrums gewinnen. Für die verschiedenen Temperaturen wurden die Fluoreszenz-Spektren - als Summe der vier Banden - in ihre einzelnen Komponenten zerlegt und mit gaußförmigen Kurven angepaßt. (Fig. 15, 16) Als Ergebnis wurden die integralen Anteile der einzelnen Banden unter verschiedenen Gesichtspunkten gegen  $1/T$  aufgetragen: Einmal als relativer Anteil der Gesamtfluoreszenz, zum anderen als prozentualer Anteil der normierten Fluoreszenz - beide jeweils in logarithmischem Maßstab. (Fig. 17, 18)

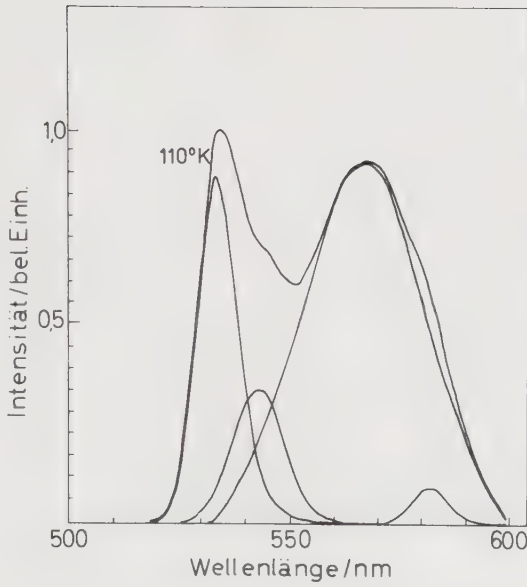
Aus der Darstellung der relativen Zusammensetzung werden die unmittelbaren Intensitätsverhältnisse ersichtlich, während man aus dem prozentualen Anteil Rückschlüsse auf die Energie-Übertragung ziehen kann. Nach Fig. 17 wächst mit steigender Temperatur die Intensität der 534 nm-Linie im gleichen Maße an, in dem umgekehrt die 544 nm-Bande abnimmt. Die Steigung der Geraden entspricht für beide Emissionslinien einer Energie von  $0,035 \pm 0,005$  eV. Nahezu den gleichen Wert ergibt die spektrale Energiedifferenz der beiden Banden. In der 544 nm-Bande ist demnach ebenfalls eine diskrete, strukturelle Defektstelle zu sehen - nur  $330 \text{ cm}^{-1}$  unter dem Singulett-Niveau. Sie wird thermisch entleert. Die Anregungsenergie geht dabei auf den Singulett-Zustand des Wirts über. Auch die prozentuale Intensitätszunahme der 534 nm-Linie mit einer Aktivierungsenergie von etwa  $0,04$  eV (Fig. 18) verdeutlicht den Zusammenhang zwischen den temperaturabhängigen Besetzungsdichten beider Zustände. Aufgrund der thermisch aktivierten Energie-Übertragung von der Haftstelle auf den Wirt verkürzt sich zwischen 50 und 75 K die Lebens-



Figur 15 a

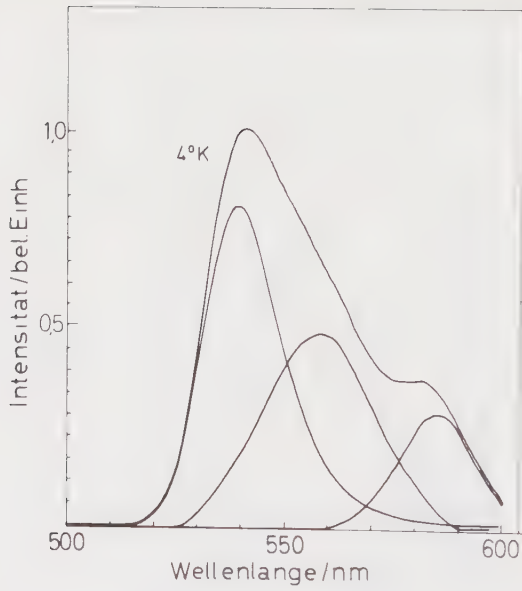


Figur 15 b

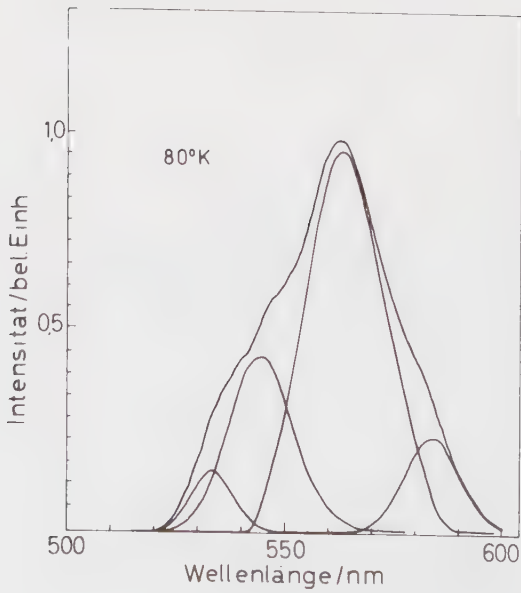


Figur 15 c

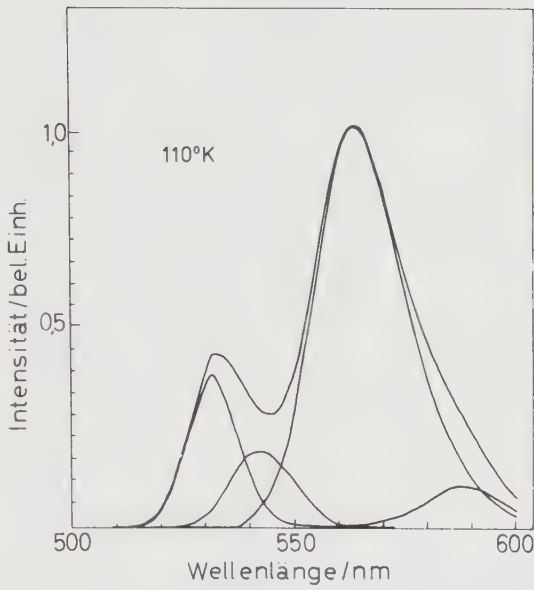
Figur 15 Komponenten-Zerlegung des Fluoreszenz-Spektrums eines kalt aufgedampften, getemperten Films. (Vgl. auch Fig. 7)



Figur 16 a

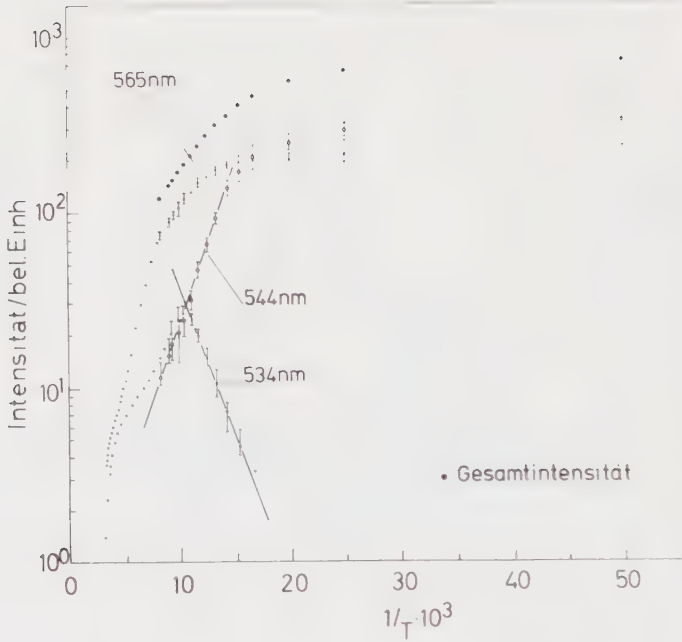


Figur 16 b

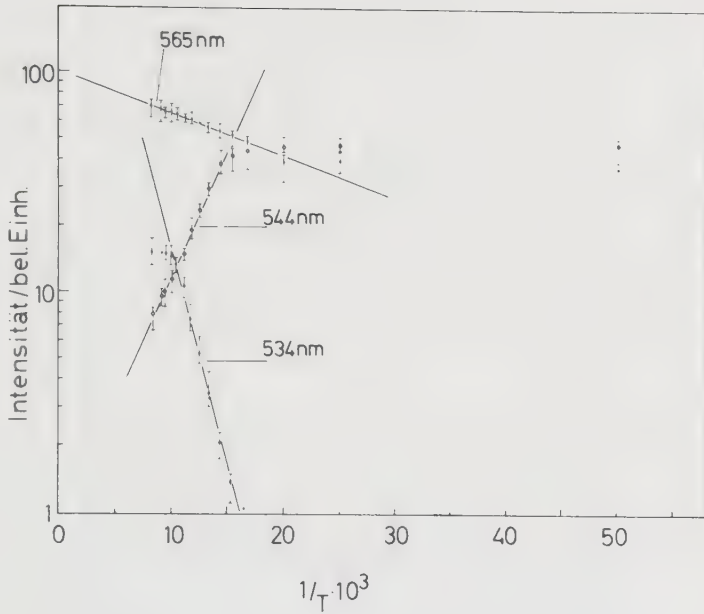


Figur 16 c

Figur 16 Komponenten-Zerlegung des Fluoreszenz-Spektrums eines warm aufgedampften Films.  
(Vgl. auch Fig. 8)



Figur 17 Relativer Anteil der einzelnen Komponenten an der Gesamtfluoreszenz einer warm aufgedampften Schicht bei verschiedenen Temperaturen. (Vgl. auch Figur 6 und 8)



Figur 18 Prozentualer Anteil der einzelnen Komponenten an der normierten Fluoreszenz einer warm aufgedampften Schicht. (Vgl. auch Figur 8)

dauer der Defekt-Emission von 5,6 nsec auf 1,6 nsec.

Die Natur der beschriebenen strukturellen Haftstellen ist bisher noch nicht geklärt. Es kann sich dabei um Versetzungen innerhalb einer Kristallebene oder um Korngrenzen handeln. Eine andere Möglichkeit ist eine Strukturstörung in unmittelbarer Umgebung eines Defektes, z.B. eines Fremdmoleküls. Dabei wirkt diese Verunreinigung selbst nicht als Falle, senkt jedoch die Energie-Niveaus der benachbarten Moleküle, so daß diese gestörten Moleküle Haftstellen für Exzimeren darstellen. (+)

Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Fluoreszenz-Komponenten bei verschiedenen Temperaturen läßt sich die Konzentration der Defekte abschätzen. Dazu wird kurz auf die Kinetik des binären Systems - bestehend aus einem Singulett-Niveau und einer Haftstelle - eingegangen, (Fig. 19) die durch die beiden gekoppelten Differentialgleichungen beschrieben wird:

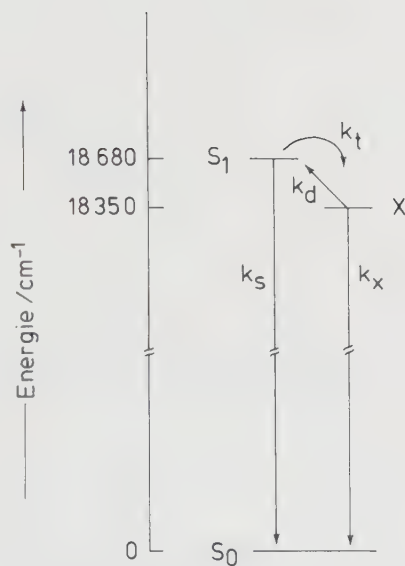
$$\begin{aligned} [\dot{S}] &= \alpha I - (k_s + k_t) \cdot [S] + k_d \cdot [X] \\ [\dot{X}] &= k_t \cdot [S] - (k_x + k_d) \cdot [X] \end{aligned}$$

Die Zerfallsraten für die einzelnen Niveaus, Singulett  $S_1$  und Haftstelle  $X$ , stellen  $k_s$  bzw.  $k_x$  dar. Die Energie-Übertragungsrates  $k_t$  ergibt sich nach dem Hüpfmodell zu

$$k_t = k_h \cdot \frac{N_x}{N_s} \cdot \frac{\epsilon_s}{\epsilon_x}$$

---

(+) Anmerkung: H.C. Wolf nannte die Haftstellen "X-Fallen". (27)



Figur 19 Zur Kinetik des binären Systems, bestehend aus dem Singulett-Niveau  $S_1$  und der diskreten Haftstelle  $X$ . (Erläuterungen im Text)

$N_x$  und  $N_s$  sind die Zustandsdichten von Defekten und Singulett,  $\epsilon_x$  bzw.  $\epsilon_s$  die entsprechenden Einfangsquerschnitte für die Energie-Übertragung. Ihr Verhältnis kann in unserem Falle vereinfachend mit 1 angenommen werden, da es sich bei der Haftstelle ebenfalls um Tetrazen-Moleküle handelt.  $k_h$  bedeutet die Hüpf-rate der Anregungsenergie zwischen zwei Gitterplätzen. Die temperaturabhängige Entvölkerungsrate der Haftstelle  $k_d$  wird beschrieben durch  $k_d = k_{d,0} \exp(\Delta E / kT)$ .  $\Delta E$  stellt den Energie-Abstand von Singulett- und Haftstellen-Niveau dar.

Aus den beiden Differentialgleichungen - stationären Fall vorausgesetzt - erhält man für das Verhältnis der Fluoreszenz-Intensitäten folgenden Ausdruck:

$$I_x / I_s = k_x / k_s \cdot N_x / N_s \cdot k_h / (k_x + k_d)$$

Für die flache Haftstelle kann man weiter vereinfachend annehmen:  $k_x \approx k_s$ . Im Bereich tiefer Temperaturen, unter 50 K, ist die Singulett-Fluoreszenz vernachlässigbar klein gegen die Emission aus dem Defekt:  $I_s \ll I_x$ . Daraus folgt  $N_x k_h \gg N_s k_s$ , oder  $N_x / N_s \gg k_s / k_h$ ; denn  $k_d \ll k_x, k_s$ . Bei etwa 90 K sind die beiden Fluoreszenz-Intensitäten gleich. Das bedeutet:

$$N_x / N_s = 1 / k_h \cdot (k_x + k_d)$$

$\Delta E$  beträgt, wie bereits erwähnt, 0,04 eV. Für  $k_{d,0}$  kann man wie üblich  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$  ansetzen. Die Hüpf-rate  $k_h$  steht in Beziehung zu der Austauschwechselwirkung zwischen einem angeregten und einem nicht-angeregten benachbarten Molekül. Ein Maß für die Wechselwirkungsenergie ist die Davydov-Aufspaltung:

$$k_h \approx E_{\text{Davyd.}} / h$$

(h: Planck'sches Wirkungsquantum)

Bei einer Aufspaltung von ungefähr 0,1 eV ergibt das:

$$k_h \approx 2,5 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

Die Zerfallsrate  $k_s$  unterscheidet sich in beiden Temperaturbereichen voneinander:

$$(i) \text{ bei } 4 \text{ K: } k_s \approx 2 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

(vgl. Abschnitt 3.1.5.)

$$(ii) \text{ bei } 90 \text{ K: } k_s \approx 2 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$$

(Dieser Wert ist allerdings nur mit Einschränkung zu verwenden, da in der zitierten Arbeit nicht die Abklingdauer des 0,0-Übergangs selbst gemessen wurde.)

Aus dem ersten Fall errechnet sich als untere Grenze:

$$N_x/N_s \gg 10^{-5}$$

Die wahren Konzentrationsverhältnisse werden eher durch

$$N_x/N_s \approx 10^{-3} \quad \text{wiedergegeben. (Fall 2)}$$

Die Emission aus der anderen Defekt-Struktur bei 565 nm nimmt zu höheren Temperaturen hin zwar ebenfalls absolut ab, im normierten Spektrum aber wächst der prozentuale Anteil der entsprechenden Bande im Bereich von 40 - 120 K stetig an. (Fig.18) Demnach werden erst durch Energie-Wanderung die örtlich verteilten Haftstellen bevölkert. Der Übertragungsprozeß - in den gestörten Schichten wahrscheinlich mit dem Hüpf-Modell zu beschreiben - benötigt eine thermische Aktivierung, die sich aus der Intensitätszunahme der Defekt-Fluoreszenz errechnet. Die beiden Schichttypen unterscheiden sich nur in der Höhe der Aktivierungsenergie: 0,004 eV für die warm aufgedampfte Schicht, bzw. 0,002 eV für die getemperte, d.h. die

strukturellen Verhältnisse der getemperten Schichten begünstigen eine Energie-Übertragung. Das erklärt - zumindest qualitativ - den relativ großen Anteil der 534 nm-Linie im Fluoreszenz-Spektrum dieser Schichten. (Vgl. Abschnitt 3.1.5.)

Aus den bisherigen Überlegungen lassen sich gewisse Vorstellungen über die räumliche Verteilung der beiden Typen von Haftstellen entwickeln: Bei tiefen Temperaturen bis etwa 60 K besteht das Spektrum im wesentlichen nur aus der breiten Emissionsbande der flachen Haftstelle. Die Energie der primär angeregten Singulettts geht ohne aktivierte Diffusion auf die Haftstellen über, wo sie sozusagen "eingefroren" ist. Daher müssen diese Defekte in unmittelbarer Umgebung gut organisierter Bereiche verteilt sein, während sich die tieferen Haftstellen eher an Versetzungen und Korngrenzen ausbilden dürften. Ihre Besetzung wird erst durch einen thermisch aktivierten Hüpf-Prozeß ermöglicht, d.h. die Übertragungsrate ist durch den Mechanismus der Energie-Übertragung bestimmt.

In der bisherigen Diskussion wurde nicht ausdrücklich betont, daß die verschiedenen Strukturen - in beiden Schichttypen wie auch im Kristall - ein identisches Emissionsniveau besitzen, das gegenüber dem Absorptionsniveau eine ungewöhnlich starke Stokes-Verschiebung aufweist. Die Relaxation des Exzitonen-Zustands wird wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, daß ein angeregtes Molekül mit seinem nächsten Nachbarn einen exzimeren-artigen Komplex bildet. Die Molekülebenen lagern sich aber nicht parallel zu einer Sandwich-Konfiguration zusammen, denn das Fluoreszenz-Spektrum behält im Gegensatz zur echten

Exzimeren-Emission seinen strukturierten Charakter bei. Unabhängig von der vorliegenden Kristall-Modifikation stellt sich jeweils derselbe relaxierte Gleichgewichtszustand ein, von dem aus die Emission erfolgt.

Im Gegensatz zum Kristall nimmt die Intensität der integralen Fluoreszenz polykristalliner Filme bereits bei Temperaturen ab, bei denen der Fission-Prozeß noch nicht wirksam sein kann. Daher müssen besonders für die strukturell gestörten Schichten weitere strahlungslose, temperaturabhängige Desaktivierungsmöglichkeiten berücksichtigt werden. (28 - 31)

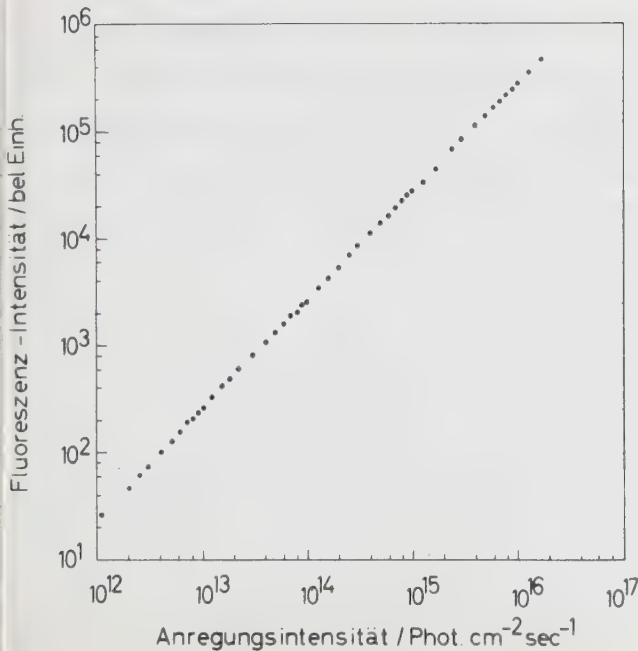
Nach einer Modellvorstellung von Dexter und Fowler (14) kommt bei spontanen elektronischen Übergängen den Vibrationsniveaus eine besondere Bedeutung zu. So erhöht sich in den meisten Fällen durch Anregung höherer Schwingungszustände auch für strahlungslose "internal conversion"- und "intersystem crossing"-Prozesse die Übergangswahrscheinlichkeit. Sie ändert sich für elektronische Zustände annähernd gleicher Energie mit dem Quadrat der Überlappung der entsprechenden vibronischen Wellenfunktionen. Im ungestörten Tetrazen-Molekül ist der Abstand der Potential-Flächen vom ersten angeregten Singulett-Zustand zum Grundzustand so groß, daß sich die Vibrationsfunktionen beider Niveaus nur sehr wenig überlappen können. Das Singulett-Potential der energetisch niedrigeren Haftstellen kann sich dagegen soweit abgesenkt haben, daß die Potentialbarriere von den unteren Singulett-Schwingungsniveaus in ein höheres Schwingungsniveau des Grundzustandes leichter durchtunnelt wird. Eine mögliche Energiedifferenz der beiden in Wechselwirkung stehenden Zustände läßt

sich thermisch überwinden, d.h. mit steigender Temperatur öffnet sich der strahlungslose Desaktivierungskanal.

Die Abklingdauermessungen der einzelnen Fluoreszenz-Komponenten sollten Aufschluß über die kinetischen Reaktionen innerhalb der verschiedenen Niveaus geben. Die Untersuchungen mußten allerdings auf wenige Daten beschränkt bleiben, da wegen der geringen Fluoreszenz-Quantenausbeute bei höheren Temperaturen die Zeitkonstanten nicht mehr eindeutig ausgewertet werden konnten. Im Bereich von 4 - 75 K blieb die Abklingdauer der 565 nm-Bande konstant  $9,5 \pm 0,5$  nsec, ebenso veränderte sich die Intensität nur unwesentlich. Dagegen äußert sich die starke Abnahme der 544 nm-Komponente auch in der Änderung der Zeitkonstanten: von 5,6 nsec fällt sie zwischen 50 - 75 K auf 1,6 nsec ab. Im gleichen Temperaturintervall geht die Fluoreszenz-Intensität ebenfalls um einen Faktor 3 zurück. An Hand der wenigen Messungen läßt sich aber sagen, daß es notwendig ist, das Zeitverhalten der Fluoreszenz spektral nach den einzelnen Banden aufgelöst zu untersuchen.

### Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Anregungsintensität

Bei Zimmertemperatur stellt der Fission-Prozeß für die Fluoreszenz den dominierenden Desaktivierungskanal dar. Mit der Aufspaltung des Singulett-Zustandes nimmt aber die Konzentration der Triplettts zu. Damit erhöht sich bei stärkerer Anregungsintensität auch die Wahrscheinlichkeit der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen den Triplett-Exzitonen, d.h. der Rekombination zweier zusammendiffundierter Triplett-Exzitonen zu einem Singulett, das seinerseits strahlend desaktivieren kann. Durch diese bimolekulare Annihilation steigt die Fluoreszenzquantenausbeute an - im Kristall bereits bei einer Anregungsstärke von  $10^{15}$  Photonen/cm<sup>2</sup>.sec. (16, 17) Die Fluoreszenz der polykristallinen Schichten allerdings zeigt selbst bei  $2 \cdot 10^{16}$  Photonen/cm<sup>2</sup> sec noch eine lineare Abhängigkeit von der Anregungsintensität. (Fig. 20)



Figur 20

Abhängigkeit der Intensität der 534 nm-Fluoreszenz-Bande von der Anregungsintensität der 514 nm-Linie eines Argon-Ionen-Lasers.

Dieses Verhalten kann zwei Ursachen haben:

Einmal kann die bimolekulare Annihilationsrate  $\chi_{TT}$  in den aufgedampften Filmen wesentlich kleiner sein als im Kristall, so daß sich weniger Singulettts durch die gegenseitige Rekombination bilden. Das ist aber unwahrscheinlich; denn in  $\chi_{TT}$  drückt sich die Abhängigkeit von kristallinen Strukturen unmittelbar nur im mittleren Abstand der Moleküle  $\langle R \rangle$  voneinander aus, der im Kristall wie in der Schicht der gleiche sein dürfte. (Der genaue funktionale Zusammenhang für  $\chi_{TT}$  ist gegeben durch:  $\chi_{TT} = 4\pi \cdot \langle R \rangle \cdot D$ ,

D stellt die Diffusionskonstante dar.)

Die andere Möglichkeit ist, daß Haftstellen in den Schichten die Triplett-Exzitonen einfangen, so daß sich die Lebensdauer des freien Triplettts verkürzt. Damit verringert sich auch die Wahrscheinlichkeit der diffusionsbedingten Rekombination. Eine aus dem Rahmen der bisherigen Untersuchung fallende Messung, nämlich das Zeitverhalten der verzögerten Fluoreszenz in aufgedampften Anthrazen-Schichten, bestätigt die Ansicht, daß strukturell bedingte Haftstellen die Diffusion speziell von Triplett-Exzitonen behindern. (Die experimentellen Ergebnisse werden kurz im Anhang beschrieben.)

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Fluoreszenz-Spektren von aufgedampften Tetrazen-Filmen zwischen 4 und 300 K beschrieben, die man im wesentlichen in zwei Arten einteilen kann:

- (i) Das Exzimeren-Spektrum frischer, auf eine stickstoffgeköhlte Unterlage aufsublimierter Schichten
- (ii) Das kristall-ähnliche Monomeren-Spektrum getemperter und warm aufgedampfter Schichten.

Aus der Temperaturabhängigkeit der breiten, strukturlosen Bande der Exzimeren-Emission errechnet sich für den Fission-Prozeß eine Aktivierungsenergie von  $0,12 \pm 0,01$  eV. Da im betrachteten Temperaturbereich die Fluoreszenz-Abklingdauer konstant bleibt (65 nsec), muß diese Aufspaltung vom Singulett-Absorptionsniveau aus erfolgen.

Die Fluoreszenz-Spektren der getemperten und der warm aufgedampften Filme sind in ihrer spektralen Lage mit dem Kristall-Spektrum identisch. Sie zeigen die gleiche, auffallend große Stokes-Verschiebung des 0,0-Übergangs. In beiden Schichttypen bilden sich zwei diskrete, strukturelle Defektstellen aus, jeweils  $330 \text{ cm}^{-1}$  und  $1100 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb des Fluoreszenz-Niveaus. Die tiefer liegende Haftstelle wird erst durch thermisch aktivierte Energie-Übertragung bevölkert. Neben der in beiden Schichttypen unterschiedlichen Aktivierungsenergie deuten auch Absorptionsmessungen darauf hin, daß sich jeweils zwei verschiedene Strukturen in den beiden Schichten ausbilden. Unabhängig von der

vorliegenden Kristall-Modifikation erfolgt die Emission immer vom gleichen relaxierten Niveau aus.

Mit Hilfe der Fluoreszenz-Spektren der aufgedampften Tetrazen-Schichten lassen sich strukturelle Defekte untersuchen, die auch Einfluß auf das optische Verhalten der Kristalle haben. So scheint im Kristall-Spektrum - wie in den Schichten - eine Haftstellen-Emission bei 565 nm die erste Vibrationslinie zu überlagern. (3)

## 7. Anhang: Verzögerte Fluoreszenz in aufgedampften Anthrazen-Filmen

Abgesehen von der absoluten Energie-Lage der einzelnen Elektronen-Niveaus, unterscheidet sich in kristallinem Anthrazen z.B. auch die Differenz zwischen erstem angeregten Singulett und Triplett von entsprechenden Werten in Tetrazen-Kristallen. So liegt der (2T)-Zustand - Energie zweier Triplett Exzitonen - etwa 0,5 eV über  $S_1$ . (32) (In Tetrazen zum Vergleich nur 0,2 eV) Diese Energieschwelle ist durch thermische Aktivierung nicht ohne weiteres zu überwinden. Daher wird in Anthrazen-Kristallen die Fluoreszenz-Quantenausbeute nicht durch einen Fission-Prozeß vermindert. Dagegen spielt die umgekehrte Reaktion - die strahlende Rekombination zweier Triplets zu einem Singulett eine größere Rolle. Die durch diese Fusion entstehende Fluoreszenz ist als "verzögerte" Fluoreszenz bekannt, deren Spektrum identisch ist mit dem der "spontanen" Fluoreszenz. Nur ihr Zeitverhalten erinnert daran, daß sie ihren Ursprung in der Wechselwirkung zweier Triplett-Exzitonen hat: Die Abklingdauer der verzögerten Fluoreszenz ist gleich der Hälfte der Lebensdauer  $\tau_T$  des freien Triplett-Exzitons. Bei geringen Triplett-Konzentrationen gibt die verzögerte Fluoreszenz Aufschluß über Diffusionseigenschaften der Exzitonen. Kurz einige Daten von Anthrazen-Kristallen:

$$\tau_T = 25 \text{ msec,}$$

Diffusionskoeffizient  $D$  in der  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ -

$$\text{Ebene: } D = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Nach der Einstein-Beziehung  $l_D = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau_T}$

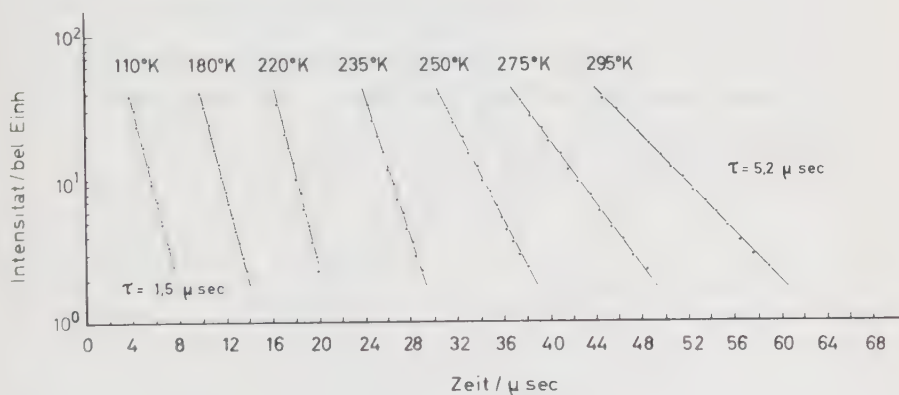
berechnet sich eine Diffusionslänge  $l_D \approx 10 \mu$ . Die strukturelle Reinheit der Kristalle beeinflusst die Lebensdauer  $\tau_T$ ; so mißt man in den gestörten Lösungsmittelkristallen z.B. Abklingzeiten von nur 5 - 7 msec.

Zur Erzeugung von Triplett-Exzitonen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- (i) Indirekt, durch Anregung des ersten Singulett-Niveaus mit anschließendem intersystem-crossing zum Triplett-Niveau. Bei dieser Methode stört allerdings die starke spontane Fluoreszenz.
- (ii) Die andere Möglichkeit besteht in direkter Anregung.

Der äußerst kleine Absorptionskoeffizient des spinverbotenen  $S_0 - T_1$  - Übergangs (ungefähr  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ) macht aber eine starke Lichtquelle erforderlich. In den hier beschriebenen Experimenten wurde ein blitzlampengepumpter Farbstoff-Laser verwendet (Pulsbreite: 1-2  $\mu\text{sec}$ ), dessen Emission durch geeignete Konzentration einer methanolischen Rhodamin 6G-Lösung auf das Maximum der Triplett-Absorption abgestimmt wurde. Die Anthrazen-Schichten wurden auf ähnliche Weise präpariert, wie schon vorher beschrieben. (Vgl. Abschnitt 2) Wegen der schwachen Absorption waren sie allerdings erheblich dicker als die Tetrazen-Filme. (ca. 5 - 10  $\mu$ ) Die Fluoreszenz-Emission wurde integral mit einem Photomultiplier aufgenommen - der anregende Laser-Impuls war mit einer Farbstoff-Lösung ( $\gamma$ -Phenyl [1.3.3.-trimethyl-indol-(2)] - pentamethincyanintetrafluoroborat) und geeigneten Filterkombination geschwächt. Das RC-Glied des Photomultipliers erlaubte eine zeitliche Auflösung von 1,5  $\mu\text{sec}$ .

Die frisch auf das stickstoff-gekühlte Substrat aufsublimierten Anthrazen-Schichten waren glasklar, erst bei etwa 220 K setzt eine leichte Trübung ein, die sich bei Zimmertemperatur zu einem milchig-weißen Belag verdichtete. Diese makroskopischen Veränderungen zeigten sich auch im Abklingverhalten: Bis 220 K blieb die Abklingdauer des Fluoreszenz-Signals konstant 1,5  $\mu\text{sec}$ . (genauer: kürzere Zeiten ließen sich nicht mehr auflösen) Mit fortschreitender Rekrystallisation wurden die Impulse kontinuierlich länger; bei Zimmertemperatur betrugen sie immerhin 5  $\mu\text{sec}$ . (Fig. 21) Nach 4-tägigem Tempern bei Zimmertemperatur wuchs die Abklingzeit auf etwa 10  $\mu\text{sec}$  an, 5 Tage verlängerten sie sogar auf 70  $\mu\text{sec}$ .



Figur 21 Abklingverhalten der verzögerten Fluoreszenz eines frischen, kalt aufgedampften Anthrazen-Films bei verschiedenen Temperaturen.

Diese Ergebnisse machen deutlich, daß die Lebensdauer - und damit auch die Diffusionslänge - der Triplett-Exzitonen im wesentlichen vom strukturellen Ordnungsgrad der Schicht beeinflusst wird. Während des Temperns schließen sich die Mikrokristalle zu größeren Strukturen zusammen, in denen die Exzitonen ungehindert diffundieren können. Die Korngrenzen bedeuten aber eine tiefe Haftstelle, aus der die Triplets nicht mehr befreit werden können. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß die Exzitonen in den Defekten gelöscht werden. Mit der verzögerten Fluoreszenz läßt sich nur die Lebensdauer des freibeweglichen Exzitons messen. Die aus dem Zeitverhalten errechneten Werte für die Diffusionslänge stimmten mit der Größe der Kristalle überein, wie sie tatsächlich im Polarisationsmikroskop beobachtet wurde. (ca. 1-2  $\mu$ ) Tiefe Temperaturen lassen auch flache Haftstellen innerhalb der Kristallite wirksam werden. Daher verkürzt sich die Abklingzeit der verzögerten Fluoreszenz auch entsprechend.

Literaturverzeichnis

- ( 1 ) J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules  
(Wiley, New York, 1968)
- ( 2 ) D. Goode, Y. Lupien, D.F. Williams, J.M. Thomas, J.O. Williams:  
Chem. Phys. Lett. 25, 308 (1974)
- ( 3 ) Y. Tomkiewicz, R.P. Groff, P. Avakian:  
J. Chem. Phys. 54, 4504 (1971)
- ( 4 ) H. Müller, H. Bäßler, P. Vaubel:  
Chem. Phys. Lett 29, 102 (1974)
- ( 5 ) A. Bree, L.E. Lyons:  
J. Chem. Soc. (London) p. 5206 (1960)
- ( 6 ) J. Tanaka:  
Bull. Chem. Japan 38, 86 (1965)
- ( 7 ) A.F. Prikhoto, A.F. Skorobogatko:  
Opt. Spektrosk. 20, 65 (1966)  
Opt. Spektrosk. 20, 33 (1966)
- ( 8 ) A.F. Prikhoto, A.F. Skorobogatko:  
Sov. Phys. Sol. Stat. 7, 1017 (1965)
- ( 9 ) W. Hofberger: Private Mitteilung
- (10) Y. Maruyama, N. Iwasaki:  
Chem. Phys. Lett. 24, 26 (1974)
- (11) Y. Maruyama, N. Iwasaki:  
J. Non-Cryst. Sol. 16, 399 (1974)
- (12) W. Hofberger: Private Mitteilung
- (13) E.J. Bowen, E. Mikiewicz, F.W. Smith:  
Proc. Phys. Soc. A 62, 26 (1949)
- (14) D.L. Dexter, W.B. Fowler:  
J. Chem. Phys. 47, 1379 (1967)
- (15) A.A. Kazzaz, A.B. Zahlan:  
J. Chem. Phys. 48, 1242 (1968)

- (16) N.E. Geacintov, M. Pope, F. Vogel:  
Phys. Rev. Lett. 22, 593 (1969)
- (17) M. Pope, N.E. Geacintov, F. Vogel:  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 6, 83 (1969)
- (18) C.E. Swenberg, W.T. Stacy:  
Chem. Phys. Lett. 2, 327 (1968)
- (19) R.R. Alfano, S.L. Shapiro, M. Pope:  
Opt. Comm. 9, 388 (1973)
- (20) Th. Förster:  
Angew. Chem. 81, 364 (1969)
- (21) B. Stevens:  
Spectrochim. Acta 18, 439 (1962)
- (22) R. Schnaithmann, H.C. Wolf:  
Z. Naturf. 20 a, 76 (1965)
- (23) T.T. Nakashima, H.W. Offen:  
J. Chem. Phys. 48, 4817 (1968)
- (24) H.H. Perkampus, L. Pohl:  
Z. Phys. Chem. (N.F.) 40, 162 (1964)
- (25) P.E. Fielding, R.C. Jarnagin:  
J. Chem. Phys. 47, 427 (1967)
- (26) A.W. Smith, C. Weiss:  
Chem. Phys. Lett. 14, 507 (1972)
- (27) A. Pröpstl, H.C. Wolf:  
Z. Naturf. 18a, 822 (1963)
- (28) J. Adolph, D.F. Williams:  
J. Chem. Phys. 46, 4248 (1967)
- (29) R.E. Kellogg, N.C. Wyeth:  
J. Chem. Phys. 45, 3156 (1966)
- (30) S.H. Lin:  
J. Chem. Phys. 56, 2648 (1972)
- (31) E.R. Pantke, H. Labhart:  
Chem. Phys. Lett. 16, 255 (1972)
- (32) P. Avakian, R.E. Merrifield:  
Mol. Cryst. 5, 37 (1968)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Heinz Bäßler, danke ich für die stete Förderung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch Frau Dipl.-Phys. S. Ganz und Herrn Dipl.-Phys. P. Ganz für ihre freundliche Unterstützung bei den Messungen am Physikalischen Institut der Universität Giessen, ferner Herrn Doz. Dr. B. Mann, der mir bei den Absorptionsmessungen behilflich war. Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Phys. W. Hofberger für anregende Diskussionen.

An dieser Stelle möchte ich auch den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Schüssler danken, ohne deren genaue Arbeit manche wissenschaftlichen Ergebnisse nicht möglich gewesen wären.

Lebenslauf

Hans M ü l l e r, geb. am 1.8.1944 in Osternienburg/

Köthen (Sachsen-Anhalt)

- |             |                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1950 - 1955 | Besuch der Volksschule in Osternienburg und Nünchritz                                                                                                                                                                                 |
| Dez. 1955   | Flucht in die Bundesrepublik                                                                                                                                                                                                          |
| 1956 - 1964 | Besuch des Amplonius-Gymnasiums in Rheinberg                                                                                                                                                                                          |
| 3.3.1964    | Abitur im humanistisch-altsprachlichen Zweig des Amplonius-Gymnasiums                                                                                                                                                                 |
| 1.4.1964    | Immatrikulation an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg                                                                                                                                              |
| 18.4.1967   | Vordiplom in Physik an der Philipps-Universität                                                                                                                                                                                       |
| Mai 1969    | Mündliche Diplom-Prüfung in Physik an der Philipps-Universität                                                                                                                                                                        |
| August 69   | Beginn der Diplom-Arbeit bei Prof. Dr. F.P. Schäfer am Physikalisch-chemischen Institut der Philipps-Universität über<br>"Farbstoff-Laser mit Prismenanordnungen zur kontinuierlich veränderlichen Einstellung der Laser-Wellenlänge" |
| 1.4.1971    | Diplom in Physik                                                                                                                                                                                                                      |
| April 1971  | Beginn der Doktor-Arbeit                                                                                                                                                                                                              |

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:  
Avakumović, Bäßler, Blume, Bock, Dimroth, Doebner, Försterling,  
Grawert, Großmann, Huckemann, Körner, Kuhn, Ludwig, Madelung,  
Petzold, Peyerimhoff, Pfeil, Richert, Schäfer, Schmidt, Starke,  
Stuke, Suchy, Walcher, Wolter.

